

SÉRIE A 664
Numéro d'ordre 1411

THÈSES
PRÉSENTÉES A LA
FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES
PAR
JACQUES BOSELLI

PREMIÈRE THÈSE : Vitesses de réactions dans les systèmes
hétérogènes à plusieurs phases.

DEUXIÈME THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 11 Mai devant la Commission d'examen.

MM. HALLER, *président.*

PERRIN

FERNBACH

JOH

} *examineurs.*

GENÈVE
IMPRIMERIE ALBERT KÜNDIG
4, Rue du Vieux-Collège, 4.

1911

SÉRIE A 664
Numéro d'ordre 1411

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES BOSELLI

PREMIÈRE THÈSE : Vitesses de réactions dans les systèmes
hétérogènes à plusieurs phases.

DEUXIÈME THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 11 Mai devant la Commission d'examen.



MM. HALLER, *président*.

PERRIN

FERNBACH

JOB

} *examineurs.*

GENÈVE
IMPRIMERIE ALBERT KÜNDIG
4, Rue du Vieux-Collège, 4.

1911

Faculté des Sciences de l'Université de Paris

MM.

Doyen. P. APPELL. *Professeur.* Mécanique rationnelle.

Doyen honoraire G. DARBOUX, — Géométrie supérieure.

Professeurs honoraires . }
L. TROOST.
Ch. WOLF.
J. RIBAN.

Professeurs

LIPPMANN	Physique.
BOUTY	Physique.
BOUSSINESQ	Physique mathém. et calcul des probabilités.
PICARD	Analyse supérieure et algèbre supérieure.
H. POINCARÉ	Astronomie mathém. et mécanique céleste.
Y. DELAGE	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
G. BONNIER	Botanique.
DASTRE	Physiologie.
KENIGS	Mécanique physique et expérimentale.
VÉLAIN	Géographie physique.
GOURSAT	Calcul différentiel et calcul intégral.
CHATIN	Histologie.
HALLER	Chimie organique.
JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
JANET	Physique.
WALLERANT	Minéralogie.
ANDOYER	Astronomie physique.
PAINLEVÉ	Mathématiques générales.
HAUG	Géologie.
HOUSSAY	Zoologie.
H. LE CHATELIER	Chimie.
Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
Mme P. CURIE	Physique générale.
CAULLERY	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
G. URBAIN	Chimie.
BOREL	Théorie des fonctions.
MARCHIS	Aviation.
Jean PERRIN	Chimie physique.
G. PRUVOT	Zoologie, anatomie, physiologie comparée.
N...	Application de l'analyse à la géométrie.
N...	Calcul différentiel et calcul intégral.

Professeurs-adjoints

PUISEUX	Mécanique et astronomie.
LEDUC	Physique.
MATRUCHOT	Botanique.
MICHEL	Minéralogie.
HÉROUARD	Zoologie.
LÉON BERTRAND	Géologie.
Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
MOLLIARD	Physiologie végétale.
COTTON	Physique.

Secrétaire. D. TOMBECK

PREMIÈRE THÈSE

Vitesses de réactions dans les systèmes hétérogènes
à plusieurs phases.

TABLE DES MATIÈRES

1^{re} PARTIE. *Recherches théoriques.*

	Pages.
<i>Chapitre I.</i> Théories de Wildermann, Nernst et Jüttner	5
Exposé de quelques travaux	15
<i>Chapitre II.</i> Recherches théoriques personnelles	25

2^{me} PARTIE. *Recherches expérimentales.*

<i>Chapitre III.</i> Appareils de mesure.	52
<i>Chapitre IV.</i> Vitesse de dissolution de O ² et de CO dans l'eau.	62
<i>Chapitre V.</i> Généralités sur les oxydations	71
<i>Chapitre VI.</i> Oxydation du pyrogallate de K.	83
<i>Chapitre VII.</i> Etude relative à l'hémoglobine	96
<i>Chapitre VIII.</i> Recherches relatives à l'oxydation des sels ferreux et du glucose	114
BIBLIOGRAPHIE	139

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER.

I. — Théories de Wildermann, Nernst et Jüttner.

Parmi les systèmes hétérogènes, on peut faire la distinction suivante : un système est hétérogène par ce seul fait qu'il contient simultanément des parties fluides et solides, ou bien liquides et gazeuses ; mais un système entièrement gazeux, par exemple, devra aussi être considéré comme hétérogène si un des facteurs qui définissent son état, tels que la température, l'éclairement ou la concentration d'un constituant, n'a pas dans ce système une distribution uniforme.

Nous nous occuperons seulement des systèmes comprenant plusieurs phases ; on pourra étudier dans de tels systèmes soit une vitesse de changement d'état physique, tel que vaporisation, dissolution ou cristallisation, soit une vitesse de combinaison chimique ; celle-ci aura lieu, par exemple, entre un solide plongé dans un liquide et un corps dissous dans celui-ci ; ou encore entre plusieurs corps dissous dans un liquide, mais seulement au contact d'un solide ne prenant pas part en apparence à la réaction (catalyse hétérogène). On ne pourra admettre en général que les vitesses dépendent seulement des forces agissant à la surface de séparation de deux phases dans les changements d'état physique, ou des forces chimiques ; en effet, il faudra tenir compte des phénomènes de diffusion provenant de ce que les combinaisons chimiques ou les changements d'état physique ayant lieu à la surface de séparation de deux phases, ont généralement pour

conséquence une distribution hétérogène dans l'une au moins de ces phases des concentrations de certains constituants du système. Si la phase considérée est fluide, la distribution hétérogène des concentrations entraînera généralement celle des densités ; d'où, courants de convection.

En somme, une théorie réellement générale des vitesses de réaction en milieu hétérogène devrait tenir compte des changements d'état physique, des phénomènes chimiques, de la diffusion et de l'état cinétique des fluides.

Ainsi posé, le problème est trop complexe pour être traité d'une façon générale. Aussi les théories sur les systèmes hétérogènes faites jusqu'à présent sont-elles, les unes trop schématiques ; les autres d'une application limitée, en ce sens qu'elles supposent des conditions particulières et qu'elles ne peuvent convenir dans beaucoup de cas.

Théorie de Wildermann (1). — Ce savant a émis le premier l'hypothèse que chaque fois qu'il s'agit d'un changement d'état physique d'un corps, on observera une loi simple, dite *loi logarithmique*.

Nous allons, pour fixer les idées, supposer qu'un solide se dissout dans l'eau. Alors il y a une tension de dissolution du solide opposée à la pression osmotique du solide déjà dissous ; la force agissante est proportionnelle à la différence des tensions ; dans l'état d'équilibre, la pression osmotique de saturation égale la tension de dissolution du solide ; par suite, si x_0 est le poids du solide dissous à saturation et x celui dissous au temps t , la vitesse de dissolution, proportionnelle à la force agissante à la surface S du solide, aura pour valeur :

$$\frac{dx}{dt} = kS(x_0 - x) \quad (1)$$

ou

$$\ln \left(\frac{x_0}{x_0 - x} \right) = kSt \quad (k \text{ constante})$$

Expérimentalement, la loi précédente est généralement vérifiée; mais les raisonnements théoriques peuvent donner lieu à des critiques. La principale est que l'auteur suppose implicitement que la pression osmotique du solide dissous a une valeur constante dans tout le liquide, sans quoi il paraît difficile de définir la pression osmotique dans la solution. La condition précédente est sensiblement réalisée si le liquide est vivement agité; alors la concentration du corps dissous peut être considérée comme uniforme à une faible distance de la paroi solide, et on définira pression osmotique dans la solution celle dans la partie liquide pratiquement homogène.

En outre, la vitesse de dissolution dépendra certainement, toutes choses égales, du coefficient de diffusion du solide ainsi que de l'état cinétique du liquide. La constante k , purement expérimentale, de la formule (1) ne permet de rien prévoir à cet égard. Enfin, la proportionnalité de la vitesse à la surface peut être admise approximativement dans beaucoup de cas, mais non en général; supposons, par exemple, qu'un solide allongé se dissolve dans un liquide animé par rapport à ce solide d'un mouvement général rectiligne et uniforme; *on ne pourra pas du tout admettre que la vitesse de dissolution est la même quelle que soit l'orientation du solide par rapport au mouvement général du liquide.*

Théorie de Nernst. — Expérimentalement, une loi logarithmique a été vérifiée souvent en étudiant les vitesses de réaction en milieu hétérogène, non seulement dans le cas de changements d'état physique, mais dans celui de combinaisons chimiques.

Elle a été observée par Wildermann dans l'étude des vitesses de vaporisation de liquides et de vitesses de congélation de corps surfondus; par Brunner (2) dans l'étude des vitesses de dissolution de solides dans l'eau; par Meyer (3) et par Roth (4) dans l'étude des vitesses de dissolution de gaz dans l'eau; par Hantsch (5) dans l'étude de réactions chimiques entre gaz et

solides; par Brunner dans l'étude de combinaisons chimiques entre solides et liquides; enfin elle s'applique à quelques cas de catalyse hétérogène, tels que la combinaison du gaz tonnant au contact du Pt (au moins dans certaines conditions expérimentales dont nous parlerons plus loin à propos de travaux de Bodenstein); la décomposition de H_2O^2 par Pt colloïdal, étudiée par Bredig (6), etc. : d'une façon générale, les mesures de vitesses de réaction satisferont à une relation de la forme :

$$\frac{dx}{dt} = A + Bx$$

dans laquelle A et B sont des constantes; x est le poids d'un corps dissous, vaporisé, cristallisé ou combiné chimiquement mesuré à l'instant t .

Nernst (7) a fait une théorie dite *théorie de la diffusion* donnant à la constante arbitraire de la formule précédente une signification physique précise (l'autre constante est déterminée par les conditions au temps $t = 0$).

L'auteur admet qu'à la surface de séparation de deux phases, l'équilibre s'établit probablement infiniment vite; il en donne pour raison qu'entre deux points infiniment ou très voisins situés de part et d'autre de cette surface de séparation, existe une différence de potentiel thermodynamique finie, et par suite que les forces agissantes sont infiniment grandes : il s'ensuivra, par exemple, qu'un liquide sera toujours saturé d'un solide à la surface de celui-ci et, en outre, que si ce liquide contient un constituant dissous capable de réagir avec ce solide supposé insoluble, l'équilibre chimique aura lieu à tout instant à cette surface. Nernst considère le cas d'un système solide-fluide et suppose que le fluide est vivement agité; alors, une couche mince de fluide adhérente au solide ne se renouvelle pas malgré l'agitation; les concentrations dans le reste du fluide pourront être considérées comme uniformes à cause de l'agitation, et on n'aura

à tenir compte que des phénomènes de diffusion à travers la couche mince dans deux cas ; changements d'état physique, ou réactions chimiques très rapides. Voici les formules déduites de la théorie :

1° Dissolution simple ; la formule donnant la vitesse de dissolution d'un solide dans un liquide agité, sera :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{SD}{\varepsilon} (C_s - C) \quad (2)$$

D coefficient de diffusion.

ε épaisseur de la couche de passage.

S surface du solide.

C_s concentration de saturation du solide.

C » dans le liquide.

x poids dissous au temps t .

Parmi les expériences faites à ce sujet, nous citerons les expériences de Noyes et Whitney sur la dissolution de l'acide benzoïque.

2° Dissolution avec combinaison chimique pratiquement instantanée, ce sera, par exemple, ce qui aura lieu si on dissout un morceau de magnésium dans HCl dilué, la réaction est une réaction d'ions et peut être considérée comme instantanée ; dans ce cas, la couche de passage est divisée en deux zones alcaline et acide d'épaisseurs ε_1 et ε_2 ; comme les quantités qui diffusent sont équivalentes, on a :

$$\frac{C_b D_b}{\varepsilon_2} = \frac{C_s D_a}{\varepsilon_1} = \frac{C_b D_b}{\varepsilon - \varepsilon_1}$$

C_b concentration de l'acide dans la solution homogène.

D_b coefficient de diffusion de l'acide.

C_s concentration de saturation de la magnésie dans l'eau.

D_a coefficient de diffusion de la magnésie.

$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon$ épaisseur de la couche de passage.

comme on sait d'ailleurs que :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D_a C_s S}{\varepsilon_1}$$

x poids de magnésie dissoute au temps t .

et que

$$C_b = C_i - \frac{x}{V}$$

C_i étant la concentration initiale de l'acide et V le volume de la solution ; on en déduit :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{S}{\varepsilon} \left(C_i D_b + C_s D_a - x \frac{D_b}{V} \right) \quad (3)$$

équation dont l'intégrale a une forme logarithmique.

Parmi les expériences faites à ce sujet, nous citerons celles de Brunner relatives à la dissolution de plusieurs oxydes et carbonates dans différents acides organiques et minéraux.

3° La concentration d'un ou de plusieurs corps diffusant à travers la couche de passage devra être considérée comme nulle au contact d'un solide insoluble ; cette circonstance aura lieu par exemple si la paroi solide a une action catalytique ; et de Bredig, dont nous parlerons ultérieurement.

Brunner s'est attaché à vérifier diverses conséquences de la théorie de Nernst dans le cas de systèmes solides-liquides. Parmi ces conséquences, nous citerons les suivantes :

1° Toutes choses égales, les vitesses de dissolution de bases solides peu solubles, ou de métaux, par différents acides sont proportionnelles au coefficient de diffusion de ces acides.

Nous donnons dans le tableau suivant quelques chiffres pris dans le mémoire de 1904 ; ce sont les rapports de constantes de vitesses comparés aux rapports de coefficients de diffusion ; les expériences sont relatives à la dissolution de la magnésie dans divers acides, à 20° ;

Acides.	Rapports des constantes de vitesse.		Rapports des coefficients de diffusion.
	1 ^{re} série d'expér.	2 ^{me} série d'expér.	
acétique-benzoïque	1,52	1,28	1,27
chlorhydrique-benzoïque	4,8	5,1	10
formique-benzoïque	1,81	1,81	2,1

Brunner présente comme un argument en faveur de la théorie de la diffusion que la constante relative à l'acide acétique est plus grande que celle relative à l'acide benzoïque, bien que celui-ci soit environ trois fois plus dissocié.

2° Toutes choses égales, les vitesses de dissolutions, par le même acide, de diverses bases peu solubles ou de métaux, devront être les mêmes.

Dans l'acide benzoïque, le carbonate basique de magnésie et le Mg métallique se dissolvent également vite, mais la dissolution de CO^3Ca a été trouvée bien trop faible et irrégulière. Au contraire CO^3Ca se dissolvait 1,35 fois plus rapidement dans HCl que la magnésie; dans HCl, le Mg se dissolvait avec la même vitesse que la magnésie.

Les oxydes de Fe et d'Al se dissolvaient relativement très lentement dans différents acides.

3° La constante de vitesse d'un acide solide soluble se dissolvant dans l'eau doit être la même, toutes choses égales, que celle relative à l'attaque par cet acide dissous d'une base peu soluble.

La concordance s'est trouvée très bonne entre les constantes K relatives à l'acide benzoïque et la magnésie, ainsi que le montrent les chiffres suivants :

Dissolution de l'acide benzoïque vers 20° ; K varie de 1,5 à 1,6.

Dissolution de MgO dans l'acide benzoïque dissous ; K varie de 1,5 à 1,82.

Discussion de la théorie de Nernst. — Cette théorie a eu beaucoup d'influence sur les recherches relatives aux vitesses de réaction en milieu hétérogène faites depuis 1904. Cependant

elle n'est pas très générale, étant donné qu'elle suppose des combinaisons chimiques pratiquement instantanées et des courants de convection très rapides dans les parties fluides des systèmes hétérogènes. En outre, nous lui ferons les critiques suivantes :

1° Il nous est impossible de comprendre pourquoi l'existence de chutes de potentiel thermodynamique finies entre 2 points excessivement voisins situés de part et d'autre de la surface de séparation de 2 phases, nécessite que l'équilibre s'établisse instantanément entre ces 2 points. En raisonnant de cette façon, on serait conduit à admettre que toutes les vitesses de réaction en milieu homogène sont infinies.

2° Relativement à la proportionnalité de la vitesse à la surface solide, nous répéterons ce que nous avons dit à ce sujet à propos de la théorie de Wildermann (page 7).

3° Notre principale objection est que la théorie de Nernst nous paraît trop schématique. Supposons, par exemple, qu'il s'agisse de la dissolution d'un solide dans l'eau; pour pouvoir appliquer la formule de la diffusion, *il est tout à fait nécessaire* d'admettre, comme Nernst le fait d'ailleurs, qu'une couche de liquide d'épaisseur ε est pratiquement immobile à la surface du

solide et qu'à une distance du solide ($\varepsilon_1 > \varepsilon$) mais telle que $\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon}$ soit assez petit, la concentration du corps dissous est sensiblement la même que dans une région éloignée du solide, ou *concentration générale de la solution*. Ou encore, d'une façon générale, si la zone dans laquelle la diffusion a lieu pratiquement n'est pas immobile, le problème à traiter ne sera pas celui de la diffusion simple, mais celui plus compliqué de la *diffusion avec convection*.

Pour fixer les idées, supposons que $\varepsilon = 35 \mu$ (dans le mémoire de Brunner, paru en 1904, ε a été évalué dans les conditions les plus diverses, et les valeurs extrêmes sont 20 et 50 μ).

On pourra admettre qu'une couche liquide de 35 μ est sensi-

blement immobile, mais alors il est difficile de supposer qu'à une distance de 45μ , par exemple, du solide, les courants dans le fluide sont tels que la concentration du solide à cette distance de 45μ , est sensiblement la même que dans une région éloignée du solide. Ou bien, on admettra qu'à partir d'une distance de 35μ , les phénomènes de diffusion sont négligeables, mais alors on ne pourra supposer que la zone soit pratiquement immobile.

En somme, les formules (1) (2) et (3) nous paraissent établies d'après un mécanisme trop schématique.

Nous avons essayé de traiter le problème de la diffusion avec convection; les résultats sont exposés dans le chapitre II.

4° Il semble, à première vue, que tous les termes entrant dans la formule donnant la vitesse de réaction soient des grandeurs physiques mesurables, au moins dans certains cas. En fait, il n'en est rien, et ε joue le rôle d'une constante arbitraire, étant donné qu'il n'y a aucun moyen de connaître ε autrement que par la formule même de Nernst. Bien plus, dans beaucoup de travaux, ε joue en réalité le rôle d'une fonction arbitraire; si on observe que la loi logarithmique prévue par la théorie n'est pas vérifiée du tout par une réaction, on admet que cette discordance provient de la variation de la couche de passage pendant la durée de la réaction et on donne de ce fait quelque explication hypothétique, généralement peu satisfaisante.

5° La loi de la proportionnalité de la vitesse au coefficient de diffusion doit être admise si les vitesses de réaction en milieu hétérogène avec combinaisons chimiques très rapides se ramènaient uniquement à un problème de diffusion, mais il semble que le problème qui se pose en réalité est celui de la diffusion avec convection. On peut seulement prévoir à priori que, toutes choses égales, les vitesses croîtront avec les coefficients de diffusion. Les résultats expérimentaux étudiés sans parti pris, ne confirment guère, en général, la loi de proportionnalité; reprenons,

par exemple, les chiffres donnés page 11 à propos des travaux de Brunner sur la vitesse de dissolution de la magnésie dans divers acides. Il est évident que le caractère de la relation entre les vitesses de réaction et les coefficients de diffusion se manifestera plus nettement si on compare des acides à coefficients de diffusion notablement différents; or nous voyons que pour les acides chlorhydrique et benzoïque, le rapport des coefficients est environ 2 fois plus grand que celui des vitesses.

Il faut remarquer que les expériences de Brunner comportent des erreurs fortuites assez grandes; ainsi, par exemple, en comparant 4 expériences, faites dans des conditions identiques, relatives à la vitesse de dissolution de la magnésie dans l'acide benzoïque, nous voyons que les 4 constantes (calculées au début des réactions) ont les valeurs 1,50-1,82-1,53-1,62. Par suite, les expériences relatives aux acides acétique et benzoïque qui ont des coefficients de diffusion très voisins, ne permettront pas de conclure que le rapport des coefficients est inférieur à celui des vitesses, la différence entre ces 2 rapports étant de l'ordre des erreurs fortuites, mais seulement que des acides ayant des coefficients de diffusion voisins se comporteront à peu près de la même façon, toutes choses égales.

Après avoir exposé ces différentes objections à la théorie de Nernst, il faut reconnaître qu'elle a introduit la notion importante que lorsque des combinaisons chimiques très rapides se produisent dans les systèmes hétérogènes, les vitesses de réaction dépendent de phénomènes physiques et mécaniques. Cette conception permet de comprendre que l'influence de la température est souvent plus faible dans les systèmes hétérogènes que dans ceux homogènes. En effet, dans l'hypothèse de Nernst, l'effet d'une élévation de température est d'augmenter les coefficients de diffusion et de diminuer l'épaisseur des couches de passage. Dans les expériences de Brunner et de Tollozko, nous

voyons les constantes varier de 5 p. 100 par degré entre $1^{\circ},5$ et $17^{\circ},5$ et de 3,64 p. 100 entre 40° et 60° ; la variation du coefficient de diffusion étant de 2,5 p. 100 par degré seulement.

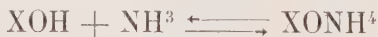
Théorie de Jüttner (8). — Cet auteur a fait des travaux intéressants sur la diffusion avec combinaison chimique, mais en supposant les parties fluides des systèmes hétérogènes immobiles. Ces recherches sont d'ailleurs purement théoriques. Jüttner ne fait pas l'hypothèse restrictive que les réactions chimiques qu'il étudie sont très rapides et, par suite, sa théorie est plus générale que celle de Nernst; les différents cas étudiés ont été ceux d'état stationnaire ou non, et de réactions mono ou plurimoléculaires. Ce n'est d'ailleurs que dans quelques cas particuliers que les systèmes d'équations différentielles simultanées, obtenus dans l'étude de ces questions, peuvent être intégrés ou discutés. Le problème est en particulier complètement traité dans le cas d'une réaction monomoléculaire. Nous ne donnerons pas ici les formules compliquées obtenues par Jüttner, et n'aborderons pas une discussion qui nous entraînerait trop loin.

II. — Exposé sommaire de quelques travaux relatifs aux vitesses de réaction en milieu hétérogène.

Vitesses de changements d'état physique. — On observe fréquemment dans ce cas une loi logarithmique, ainsi que nous l'avons déjà dit précédemment; cette notion se dégage nettement des travaux de Wildermann, Noyes et Witney (9) Brunner et Tollozko, etc. Plusieurs auteurs de travaux faits depuis 1904 ont cherché à expliquer leurs résultats expérimentaux par la théorie de Nernst. Mais souvent cette théorie ne peut visiblement pas s'appliquer; nous citerons comme exemple un travail de Meyer relatif à la vitesse de dissolution de CO^2 .

La méthode consistait soit à faire barboter CO^2 dans l'eau primitivement purgée de ce gaz, soit un gaz inerte dans l'eau saturée de CO^2 ; l'auteur admet qu'une bulle se déplaçant dans un liquide entraîne une membrane de ce liquide; partant de ce fait, il a essayé d'appliquer la théorie de Nernst et de calculer l'épaisseur de la couche de passage; mais, même en admettant que la membrane liquide ne se renouvelle pas, il est évident que la formule de Nernst suppose l'état stationnaire établi dans la couche de passage, et lorsqu'il y a renouvellement continu des surfaces de contact comme dans le cas actuel, où chaque bulle qui se forme, produit naturellement une nouvelle surface, cette formule ne paraît pas pouvoir s'appliquer.

Vitesses de réactions avec combinaison chimique dans les systèmes à plusieurs phases. — Il y a lieu de distinguer parmi ces réactions celles dans lesquelles un ou plusieurs constituants d'une phase augmentent à partir des constituants d'une autre phase et celles qui ont lieu entre constituants d'une même phase, mais au contact d'une paroi solide ou liquide (catalyse hétérogène). Nous parlerons d'abord des premières. Lorsqu'il s'agit de combinaisons chimiques très rapides, on observe souvent qu'une loi logarithmique est approximativement vérifiée. Mais dans beaucoup de cas, il n'en est pas ainsi; en particulier, la marche d'une réaction est fréquemment modifiée par l'influence perturbatrice des produits de réaction. Par exemple, il semble que l'on puisse interpréter ainsi les résultats peu nets et irréguliers que Hantsch a obtenu dans ses recherches sur les systèmes gaz-solides. Les expériences portaient sur l'attaque d'acides solides organiques par le gaz ammoniac, et de bases organiques par HCl gazeux; elles étaient faites en partie afin d'établir une différence entre les acides vrais de forme XOH donnant la réaction:



et les pseudo acides, donnant la réaction ;



La seconde réaction comportant une migration de l'H, devait présenter des différences avec la première au point de vue cinétique. Mais Hantsch, en présence de l'irrégularité de ses résultats, a renoncé à se servir de cette méthode de différenciation. Dans quelques cas, ses réactions suivaient approximativement une loi logarithmique ; dans d'autres, elles paraissent correspondre à peu près à une équation du second ordre ; enfin, il ne trouvait pas une grande différence entre la vitesse d'absorption de l'ammoniaque par des acides faibles ou forts. Il semble que dans de telles conditions, les sels organiques solides formés se déposant à la surface des acides ou bases solides doivent ralentir la réaction en diminuant la surface active, et cela d'autant plus que la réaction s'avance, et que ces sels s'accumulent ; ainsi s'expliquerait que la vitesse d'absorption varie généralement plus rapidement que ne le veut l'équation du 1^{er} ordre.

Catalyse hétérogène. — A propos de la catalyse hétérogène, de très nombreux travaux ont été produits, soit dans le domaine théorique, soit dans celui expérimental. Nous dirons d'abord quelques mots des remarquables recherches de Bodenstein (10) relatives à l'action catalytique du platine sur la synthèse de l'eau ou de SO³. Les expériences de cet auteur relatives au gaz tommant, étaient faites au moyen d'un catalyseur formé d'une sphère ou d'un cylindre fermé de platine ; à l'intérieur de cette sphère ou de ce cylindre, on pouvait établir une circulation d'eau, ce qui permettait de régler la température de la réaction ; celle-ci avait lieu au-dessous de 50°. L'auteur a cherché à expliquer ses résultats par la théorie de Nernst ; il semble bien que dans les conditions où Bodenstein se plaçait, la vitesse

de réaction dépende d'un phénomène de diffusion à travers une membrane liquide immobile. En effet, si le catalysateur était plus froid que le milieu gazeux, l'eau produite restait adhérente au platine, et les deux gaz devaient naturellement diffuser à travers la mince couche formée, avant de rencontrer la surface du métal. L'hypothèse d'une réaction instantanée au contact du métal était justifiée par ce fait qu'à moins d'employer un grand excès de O^2 , la vitesse de la réaction était indépendante de la concentration de H^2 . Ceci s'explique d'une façon satisfaisante en admettant la théorie de la diffusion, parce que la vitesse de réaction dépend alors uniquement du corps qui diffuse le plus lentement vers le platine. La loi logarithmique ne s'est trouvée d'ailleurs que très approximativement vérifiée, puisque vers 0° , Bodenstein obtenait des constantes dont la valeur variait de 40 p. 100 du début à la fin de la réaction; et à 50° , de 18 p. 100 seulement.

D'autres expériences ont été faites au moyen de platine « empoisonné » par des vapeurs d'I, de O^2 ou de nitrobenzine. Le platine exposé aux vapeurs de nitrobenzine se comporte qualitativement comme le platine sec; en employant l'I, Bodenstein obtient une réaction tout à fait analogue qualitativement à celle produite au moyen du Pt humide.

D'autres métaux ont été étudiés par le même auteur; en présence d'Ag, la réaction paraît dépendre d'une équation du 1^{er} ordre, mais d'une façon seulement approximative; en présence de Cu, approximativement d'une équation du 3^{me} ordre.

La plupart des expériences précédentes comportent probablement certaines perturbations; en particulier, il est difficile d'admettre qu'une réaction aussi exothermique, localisée dans une zone très mince, se produise à température constante; étant donné les chaleurs spécifiques des métaux, il se produit sans doute à la surface du catalysateur un échauffement local qui

pourra dépendre des concentrations des gaz réagissants et être plus grands au début de la réaction qu'à la fin. Dans ces conditions, il est probable que la marche de la réaction n'est pas la même que si celle-ci était isotherme.

D'autres recherches plus récentes se rapportent à la synthèse de SO^3 par le mélange $2\text{SO}^2 + \text{O}^2$ en présence du Pt; la vitesse de combinaison est généralement indépendante de la concentration de O^2 ; proportionnelle à celle de SO^2 et inversement proportionnelle à la racine carrée de la concentration de SO^3 . Bodenstein admet que la vitesse de combinaison au contact du Pt est très grande, mais que les gaz doivent traverser une couche de SO^3 adsorbé. Cette couche est proportionnelle à la puissance $\frac{1}{2}$ de la concentration de SO^3 gazeux dans le récipient.

Dans le même mémoire, Bodenstein estime que l'irrégularité des constantes dans ses travaux antérieurs sur la synthèse de l'eau, doit être aussi attribuée à une variation de l'épaisseur des couches de passage pendant la réaction, épaisseur dépendant de phénomènes d'adsorption.

La synthèse de l'eau à partir du gaz tonnant a été étudiée en présence d'autres catalyseurs que les surfaces métalliques; ainsi Rowe (11) et Bodenstein (12) ont étudié la porcelaine comme catalyseur. Les expériences de Rowe consistaient à mettre le gaz tonnant, dilué de vapeurs d'eau pour ralentir la réaction, en présence de porcelaine à des températures croissantes (de 500° à 800°). A 500° , la réaction catalytique au contact de la porcelaine se produit seule; à 800° , à la réaction catalytique se superpose une combinaison directe dans la phase gazeuse homogène; comme le coefficient de température relative à ce second processus est bien plus considérable que celui relatif au premier; il s'ensuivra que pratiquement à 500° , la réaction suivra la loi relative à la catalyse et à 800° , la loi relative à la combinaison dans la phase homogène, combinaison qui sera

alors prépondérante. Si à 800° , on augmente alors beaucoup la surface du catalysateur, on devra de nouveau voir prédominer la catalyse. Toutes ces prévisions se sont trouvées approximativement vérifiées par l'expérience, et l'auteur a cru pouvoir en conclure que la loi de la catalyse est une équation du 1^{er} ordre, et celle de la combinaison chimique directe, une équation du 3^{me} ordre.

Autocatalyse. — Une réaction en milieu hétérogène peut être provoquée ou accélérée par un catalysateur qui n'est autre qu'un des produits de cette réaction. Ce caractère est commun d'après Bodenstein (13) à toute une série de réactions; décompositions de SbH^3 , étudiée par Stock et Guttman (14); de AsH^3 par Cohen (15) et de SeH^2 par Bodenstein; enfin de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ par les acides, étudiée par Foussereau (16). Toutes ces décompositions s'effectuent seulement au contact du produit solide formé; par exemple, AsH^3 gazeux ne se décomposera qu'à la surface des cristaux d'arsenic formés par la réaction même.

D'une façon générale, les vitesses de réaction satisferont, d'après Bodenstein, à la réaction :

$$\frac{dx}{dt} = K(m + x)(a - x)$$

$\left\{ \begin{array}{l} x \text{ masse au temps } t \text{ du produit solide de décomposition A.} \\ m \text{ masse au temps } t_0 \quad \quad \quad \gg \quad \quad \quad \gg \quad \quad \quad \gg \\ a \text{ masse au temps } t_0 \text{ de A contenu dans le corps non décomposé.} \end{array} \right.$

Cette formule n'est autre que celle établie par Ostwald dans le cas de l'autocatalyse en milieu homogène. Les dérivées premières et secondes s'annulent en changeant de signe; la courbe donnant $\frac{dx}{dt}$ en fonction de x présente un point d'inflexion et un maximum.

Il paraît d'abord surprenant qu'une relation établie dans l'hypothèse de réactions homogènes s'applique; en d'autres termes, on peut être surpris que dans une action de surfaces interviennent la masse du solide formé. Bodenstein suppose que le solide se dépose en petits cristaux ou particules sensiblement de même grosseur dont la surface totale serait proportionnelle au nombre et par suite à la masse. Dans le cas de la décomposition de $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ en solution, par les acides, où la réaction suivante a lieu :



Le soufre se dépose en petits globules jouant dans la réaction le même rôle que les petits cristaux de Sb par exemple dans la décomposition de SbH^3 .

Catalyse microhétérogène. — On appelle ainsi la catalyse par des substances à l'état colloïdal. A ce sujet, nous citerons d'abord les travaux de Bredig et de ses collaborateurs sur les métaux colloïdaux (17). Les recherches relatives à la décomposition de H^2O^2 par Pt colloïdal sont particulièrement intéressantes; elles ont donné lieu à un travail théorique de Sand (18), qui a cherché à interpréter les résultats de Bredig par la théorie de Nernst; mais lorsque Sand a évalué l'épaisseur de la couche de passage ε d'après la formule déduite de la *théorie de la diffusion*, il a trouvé des valeurs bien plus grandes qu'il n'est vraisemblable, de sorte que cette théorie ne paraît pas s'appliquer aux phénomènes étudiés par Bredig.

Bredig et ses collaborateurs ont étudié plusieurs métaux colloïdaux comme catalysateurs. Nous citerons une expérience particulièrement curieuse relative à Au colloïdal; Bredig et Weinmayr préparent deux solutions, l'une de sublimé, faiblement alcalin qui décompose H^2O^2 lentement, et l'autre d'Au colloïdal faiblement alcalin qui est également très peu actif; le mélange des deux solutions décompose H^2O^2 très rapidement. L'hypo-

thèse des auteurs est que les granules d'Au colloïdal sont recouverts d'une mince couche de Hg réduit (qui décompose H_2O^2 proportionnellement à sa surface) dont la surface serait alors considérable.

Des expériences furent faites ensuite en vue de déterminer l'épaisseur minima de Hg capable d'avoir une action catalytique; cette épaisseur fut trouvée comprise entre 1,5 et $3 \times 10^{-1} \mu\mu$, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires. Ce calcul donne une idée de la sensibilité de la catalyse hétérogène des traces d'impuretés.

Les travaux de Bredig sur la catalyse en milieu microhétérogène nous amènent à dire quelques mots relativement aux diastases; il est admis généralement aujourd'hui que les diastases sont à l'état colloïdal ou tout au moins que parmi les substances actives, dans une réaction diastasique, certaines sont à l'état colloïdal, ou adsorbées par des micelles. La grande importance biologique de l'étude des ferments a eu pour conséquence la production d'une énorme quantité de travaux expérimentaux et théoriques; mais en somme on a l'impression qu'au point de vue chimique on est dans une ignorance à peu près complète sur la nature de ces corps, et qu'au point de vue physico-chimique, la question est encore très obscure.

Le problème qui se pose tout d'abord est le suivant: étant donné que les diastases sont colloïdales ou adsorbées par des colloïdes, les innombrables mesures de vitesse de réaction faites jusqu'ici correspondent-elles à un phénomène chimique ou à un phénomène de diffusion?

Pour discuter utilement ce problème, il faudrait exposer les principaux travaux théoriques et expérimentaux relatifs aux ferments et les discuter, ce qui nous entraînerait beaucoup trop loin. Nous nous contenterons de dire quelques mots à ce sujet.

Une particularité remarquable se présente chez beaucoup de

réactions diastasiques ; si on étudie par exemple les vitesses d'hydrolyse de l'amidon (colloïdal) ou du maltose (cristalloïde) par l'amylase ou la maltase, on remarque que dans les deux cas, la vitesse, toutes choses égales, est indépendante de la concentration du corps à transformer jusqu'à une certaine limite inférieure qui serait d'environ 2,5 pour 100 pour l'amidon et de 2 à 8 pour 100 environ pour la maltose. (Ces résultats sont empruntés au travail de M^{lle} Philoche (19). Si u est la vitesse et c la concentration du corps à transformer, on a une relation de la forme :

A et B constantes.

$$u = \frac{A}{\frac{1}{c} + B} \quad (4)$$

et

$$\frac{du}{dc} = \frac{A}{(1 + Bc)^2} = u'$$

On voit que si B est suffisamment grand, u' tend rapidement vers 0, et devient bientôt inférieur aux erreurs d'expérience. La formule précédente suppose d'ailleurs que u est une vitesse initiale, c'est-à-dire mesurée en l'absence en quantité notable des produits de la réaction. Ceux-ci ont une action ralentissante, de façon que si on étudie une réaction diastasique en laissant s'accumuler les produits de réaction, et si on calcule à différents moments la constante obtenue en supposant que la réaction suit la loi des réactions monomoléculaires en milieu homogène, on observera, suivant la réaction diastasique étudiée, l'invariabilité, l'accroissement, ou la diminution de cette constante du début à la fin de la réaction.

Nous ne pouvons exposer ici en détail les divers travaux et théories relatifs aux diastases. Nous dirons seulement quelques mots de deux théories qui correspondent aux deux points de vue auxquels on peut se placer dans l'étude cinétique des ferments.

Herzog (20) a essayé d'appliquer aux ferments la théorie de Nernst; mais afin de mettre cette théorie en harmonie avec les résultats expérimentaux, il a été amené à supposer que la vitesse de diffusion est une fonction de la viscosité de la solution. la constante de réaction K ayant pour valeur :

$$K = \left(\frac{1}{\eta}\right)^m$$

η étant le frottement interne de la solution.

Mais l'expression qu'il donne de ce frottement interne en fonction de la concentration C ne correspond pas aux données expérimentales, ainsi que l'a montré V. Henri (21) et en somme la formule :

$$\eta = f(c)$$

contient en réalité 3 constantes arbitraires qui se trouvent introduites dans l'expression de la vitesse.

Au contraire, V. Henri (21) et ses collaborateurs Mayer, Stodel et Larguier des Bancels ont été amenés à la suite de toute une série de travaux à conclure que la vitesse de réaction dépendrait surtout de deux facteurs essentiels :

- 1° La vitesse de formation du composé d'adsorption.
- 2° La vitesse de la réaction chimique.

Un des faits en faveur de cette théorie est que la loi d'adsorption d'un cristalloïde ou d'un colloïde, est donnée par une relation :

$$c_1 = Kc^\alpha$$

c_1 étant la concentration dans la zone d'adsorption et $\alpha < 1$

On en déduit :

$$c'_1 = \alpha Kc^{\alpha-1}$$

$\alpha - 1$ étant négatif, cette dérivée peut diminuer rapidement à mesure que c augmente de façon que la courbe $c_1 = f(c)$ pré-

sentera une analogie remarquable avec celle obtenue d'après la formule empirique (4).

D'ailleurs, d'une façon générale, la théorie d'Henri correspond bien à l'ensemble des faits observés relatifs tant aux diastases des colloïdes qu'à celle des cristalloïdes.

CHAPITRE II.

Recherches théoriques personnelles.

Théorie des vitesses de réaction dans les systèmes hétérogènes à plusieurs phases.

Le problème théorique, suggéré par ces systèmes, est trop complexe pour être abordé dans toute sa généralité, mais on peut étudier certains cas particuliers parmi lesquels le suivant, qui se présente fréquemment; les combinaisons chimiques s'effectuent très rapidement et, par suite, les vitesses de réaction mesurées dépendent uniquement de phénomènes de diffusion et de convection.

L'étude théorique de telles vitesses de réaction présente des difficultés différentes de celles rencontrées dans les recherches relatives aux systèmes homogènes; dans ce dernier cas, les difficultés proviennent de notre ignorance des paramètres, dont dépendent les propriétés chimiques d'un corps et de la discontinuité de ces paramètres d'un corps à l'autre. Au contraire, l'étude des systèmes hétérogènes avec combinaisons chimiques très rapides présente cette simplification que, en général, les vitesses de réactions mesurées dépendent de la grandeur, de la forme et de la disposition des surfaces de séparation de phases, des phénomènes de convection dans les parties fluides et des

coefficients de diffusion des corps réagissants, mais sont indépendantes du caractère chimique des combinaisons qui s'effectuent; par suite, les difficultés théoriques proviendront surtout dans ce cas des phénomènes de convection dans les parties liquides ou gazeuses. Nernst a donné des lois simples relatives aux vitesses de réaction dans les systèmes hétérogènes avec combinaisons chimiques très rapides, mais sa théorie nous a paru trop schématique, et nous en avons fait une différente que nous exposerons dans ce chapitre.

La théorie de Nernst et la nôtre supposent des réactions telles que les combinaisons chimiques ou les changements d'état physique se produisant à la surface même de séparation de deux phases, dans une zone d'épaisseur égale au rayon d'action des forces moléculaires, s'effectuent avec une vitesse très grande; il en est certainement ainsi dans certains cas (par exemple, réactions d'ions, telles que dissolution d'un métal dans un acide); on peut se demander si le phénomène est général et si, dans d'autres circonstances, il y a réellement, à la surface même de séparation de deux phases, des vitesses de combinaisons lentes soumises à des lois particulières, vitesses que nous appellerons *vitesses de combinaison superficielles*.

Il semble que l'on ne puisse guère faire à ce sujet que des hypothèses. En effet, dans des conditions assez simples et bien définies, on pourra reconnaître, ou du moins supposer, avec une grande probabilité que les vitesses de combinaison superficielles sont très grandes et que les valeurs de vitesses de réaction mesurées dépendent uniquement de phénomènes de diffusion et de convection. Mais si on observe une réaction en milieu hétérogène présentant des caractères tout différents des précédentes, il ne semble pas que l'on puisse, en aucun cas, être certain que la vitesse de combinaison superficielle est lente. En effet, il arrive souvent que l'équilibre chimique s'établit instantanément à la surface de séparation de deux phases, mais que des per-

turbations se produisant pendant la réaction modifient complètement le caractère de celle-ci de façon qu'on ne peut tirer, des résultats expérimentaux, que des conclusions très hypothétiques relativement à ce qui a lieu dans une zone $< 25 \mu$ à la surface de séparation; ces perturbations proviennent des produits de réaction qui peuvent, soit obstruer mécaniquement les surfaces, soit jouer un rôle chimique ou catalytique, d'échauffements locaux, de variations positive ou négative des surfaces de séparation, pendant la réaction, etc.

Si on étudie la catalyse hétérogène, une bonne interprétation des phénomènes est difficile pour plusieurs raisons, en particulier, on ne sait pas si la surface entière d'un catalyseur ou seulement une partie de cette surface est active, remarque qui concerne particulièrement les ferments solubles.

Les considérations précédentes font comprendre que s'il est souvent facile de faire des mesures de vitesse de réaction en milieu hétérogène, il est généralement difficile de bien interpréter les résultats obtenus.

Etude de la diffusion avec convection.

Le problème que nous étudierons dans le présent chapitre est celui de la diffusion avec convection dans un fluide. Nous devons d'abord nous demander dans quelles circonstances le problème des vitesses de réactions en milieu hétérogène pourra se ramener au précédent.

Nous considérerons d'abord le système formé par un solide et un fluide en repos ou en mouvement, ce cas étant le plus simple.

Vitesse de dissolution. — On imaginera autour du solide une surface S tracée par le fluide et excessivement voisine du solide, mais à une distance un peu supérieure au rayon d'action des forces moléculaires. Si on considère un élément quelconque

dS de cette surface, la vitesse de dissolution en cet endroit pourra être mesurée par la quantité de matière dissoute traversant dans l'unité de temps l'élément dS et multipliée par le rapport $\frac{1}{dS}$; comme la surface S est supposée à une distance telle de la surface du solide que les forces moléculaires émanant de ce solide, n'ont pas d'action sur un point de la surface S , il s'ensuivra que *dans tous les cas* la vitesse de dissolution du solide pourra être étudiée en faisant abstraction de ce solide et en considérant le fluide limité par la surface *idéale* S ; il suffira d'introduire dans le système d'équations relatives à la diffusion avec convection dans le fluide, cette condition aux limites que les concentrations sur la surface S sont des fonctions connues des points de cette surface. Il y a tout lieu de supposer d'ailleurs, suivant les idées de Nernst, que cette concentration à une distance aussi faible (de l'ordre de 35 $\mu\mu$) du solide, sera très sensiblement la concentration de saturation au point considéré. De sorte que si on connaît bien la structure physique du solide, les concentrations en différents points de S pourront être connues par les solubilités des substances constituant la surface du solide.

Vitesse de réaction avec combinaisons chimiques.

Nous supposerons, comme précédemment, que le système est constitué par un solide A et un fluide, mais celui-ci contiendra des corps dissous capables de réagir chimiquement avec ce solide, ou encore le fluide et le solide seront capables de se combiner. On pourra sûrement ramener ce problème à celui de la diffusion avec convection quand les vitesses de combinaisons chimiques seront très rapides, de façon que les corps réagissants ne puissent coexister au même point en quantité appréciable. Alors, il y aura lieu de considérer certaines *surfaces de concentration nulle* S_1 , vers lesquelles les corps réagissants seront amenés par diffusion

et convection. En effet, à cause de la grande rapidité de la réaction, celle-ci aura lieu dans une zone très étroite qui pourra sensiblement être confondue avec une surface. Entre S_1 et la surface solide, il y aura une solution de A limitée à S_1 ; de l'autre côté de S_1 , il y aura la solution des corps $A_1A_2A_3\dots$, capable de réagir avec A. Il faudra distinguer 2 groupes de réactions; celles nécessitant seulement 2 corps réagissants A et E; et celles nécessitant la présence simultanée de plusieurs corps $AA_1A_2A_3\dots$ réagissant en proportions définies.

Dans le premier cas, on aura des réactions de la forme :



a e m étant le nombre de molécules de AE et M participant à la réaction. Alors les solutions de A et E seront placées de part et d'autre de S_1 ; A et E ne pourront pas traverser cette surface puisqu'on a supposé la combinaison assez rapide pour que A et E ne puissent coexister au même endroit en quantité appréciable.

Dans le second cas, les réactions seront de la forme :



Puisque nous avons supposé que les $n+1$ corps $AA_1\dots A_n$ étaient nécessaires pour que la réaction se produise, il s'ensuit que n quelconque de ces corps pourront se trouver en solution ensemble au même endroit sans qu'aucune combinaison se produise; par suite, la surface S_1 déparera en général les solutions de 2 corps seulement, A et un autre que nous appellerons A_1 ; les concentrations de ces corps seront nulles sur S_1 ; quant aux $n-1$ autres corps, l'excès de ceux-ci n'ayant pas pris part à la réaction traversera S_1 et, dans l'espace compris entre le solide A et S_1 , il y aura une solution de A et des $n-1$ corps considérés. Les concentrations de ces $n-1$ dans une région du fluide suffisamment éloignée du solide, ou *concentrations générales* de ces corps pourront, par suite, être modifiées arbitrairement jusqu'à certaines

limites inférieures, sans modifier en rien la vitesse de réaction.

Ainsi on voit que dans l'hypothèse de réactions chimiques rapides, le problème de la vitesse de réaction se ramènera à l'étude de la vitesse avec laquelle certains corps seront amenés par diffusion et convection vers certaines *surfaces de concentration nulle*. Au sujet de ces surfaces, nous ferons remarquer que si S_i ne se confond pas sensiblement avec le solide et se trouve à une distance appréciable de celui-ci; si en outre le fluide est en mouvement, il faudra tenir compte, dans les équations du problème du mouvement, des particules fluides constituant la surface idéale S_i ; en d'autres termes, on n'aura pas le droit de considérer celle-ci comme immobile par rapport au solide.

Cette circonstance complique le problème; une autre difficulté consiste en ce qu'il y a souvent précipitation de produits solides ou liquides, ou dégagement de gaz dans un liquide. La marche de la réaction peut, par suite, être entièrement modifiée. Comme exemple, nous supposons qu'un solide A réagisse avec un seul corps A_1 , et qu'il en résulte la précipitation d'un solide B adhérent suffisamment à A; à tout instant, il y aura une égalité entre la vitesse de dissolution de B et la synthèse chimique de ce corps. Nous admettrons toujours que la combinaison chimique est très rapide.

Alors on distinguera 2 cas; dans le premier A_1 sera un corps pur fluide non dissous et B recouvrira sensiblement à tout instant toute la surface de A; dans ces conditions la vitesse de réaction sera la même que la vitesse de dissolution d'un corps ayant la forme de A mais la matière de B.

Il en sera encore ainsi dans le second cas où A_1 est dissous dans un fluide inactif, mais alors seulement si B est peu soluble dans ce fluide.

Ces préliminaires terminés, nous aborderons l'étude des systèmes dans lesquels les vitesses de dissolution ou de réaction se

ramènent pratiquement à des vitesses de diffusion et convection.

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le chapitre I, la théorie de Nernst nous paraît, par certains endroits, trop schématique. Pour établir notre théorie, nous avons cherché des indications dans des travaux relatifs à une autre partie de la physique; en effet, pour l'étude de la diffusion avec convection, nous avons un matériel théorique dans l'ensemble de recherches faites relativement à la chaleur. Voyons donc jusqu'à quel point les travaux faits à ce sujet pourront nous servir. D'une façon générale, les formules relatives à la diffusion de la chaleur s'appliqueront à celle d'un corps chimique, à condition de donner aux lettres qui figurent dans ces équations la signification convenable, et ceci bien que la chaleur soit une forme de l'énergie. La raison en est, comme on sait, dans l'analogie des équations aux dérivées partielles, auxquelles conduisent beaucoup de problèmes relatifs à la chaleur et à la diffusion chimique. Quant au problème du transport de chaleur par diffusion et convection, il a été étudié en particulier par M. Boussinesq (23) qui a apporté à ce travail la pénétration habituelle de son analyse.

Les conditions les plus simples des réactions chimiques en milieu hétérogène, sont celles où il y a diffusion avec ou sans combinaison chimique, mais sans convection; ce cas se présentera dans des circonstances particulières; par exemple, si un liquide est maintenu immobile dans un gel ou un coagulum. Il a été étudié, comme nous l'avons déjà dit, par différents auteurs et récemment par Jüttner. Mais en général les phénomènes de convection interviendront. Les mouvements d'un fluide auront d'ailleurs deux origines distinctes. Ce fluide pourra être d'ailleurs tranquille, mais des mouvements internes ascendants ou descendants se produiront, en général, par suite de phénomènes de diffusion; ces phénomènes auront, en effet, pour conséquence de détruire l'équilibre hydrostatique, étant donné que les masses

spécifiques des particules fluides, aux différents points d'un plan horizontal coupant le fluide, ne seront plus les mêmes.

Enfin, le fluide pourra être animé de mouvements quelconques produits par des causes extérieures.

Nous étudierons d'abord la vitesse de dissolution d'un solide soluble dans un fluide, liquide, ou gaz.

Nous supposerons que la dissolution a lieu dans des conditions pratiquement isothermes; par suite, le mouvement visible et l'état physique pourront être définis par les 5 fonctions suivantes, du temps t et des coordonnées xyz d'un point du fluide (on suppose que le système est référé à 3 axes rectangulaires). Ce seront les 3 composantes uvw de la vitesse au point xyz , la densité D et la concentration c au même point. Nous avons donc besoin de 5 équations.

La première sera l'équation aux dérivées partielles de la concentration; cette équation est la suivante :

$$c' = K \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad (1)$$

K étant le coefficient de diffusion et c' la dérivée complète de c par rapport au temps, c'est-à-dire :

$$c' = \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} + w \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2)$$

Les 4 autres seront fournies par l'hydrodynamique.

Nous aurons d'abord l'équation exprimant la *conservation des volumes fluides*.

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

A la vérité, cette équation n'est pas vraie en toute rigueur, parce que, au moins à proximité du solide, la dissolution ne pourra être considérée comme absolument isotherme. En effet, le changement d'état physique entraîne généralement une va-

riation d'énergie et, par suite, un dégagement ou une absorption de chaleur à la surface du solide. D' ou la notion de température locale. Mais considérons le rapport $\frac{D'}{D}$ défini la variation relative de densité (en un point du fluide) *provenant d'un échauffement ou d'un refroidissement local*. Ce rapport devra, dans tous les cas connus, et même si le fluide est un gaz, être considérée comme très petits vis-à-vis des 3 termes de l'équation (3). Celle-ci sera, par suite, très approximativement vérifiée.

Ensuite, nous utiliserons les 3 équations d'Euler sous la forme suivante: supposons que l'axe des z soit vertical, et supposons que l'on défalque de la pression intégrale en un point sa valeur hydrostatique, réalisée aux grandes distances du corps; nous appellerons cet excédent p ou *pression non hydrostatique*. Deux des équations d'Euler seront :

$$\frac{1}{D} \times \frac{\partial p}{\partial x} = -u' \qquad \frac{1}{D} \times \frac{\partial p}{\partial y} = -v' \qquad (4)$$

Quant à la troisième, elle contiendra un certain terme provenant de ce que par suite de la diffusion, la densité d'une particule fluide a été modifiée. Cette particule sera, par suite, soumise à une certaine force qui pourra être *ascensionnelle* ou *descensionnelle* suivant les cas, et que nous allons évaluer.

Nous admettrons, ce qui est vérifié dans la plupart des cas très approximativement, que l'on a la relation :

$$D_2 = D_1 (1 + A \Delta c)$$

Dans cette formule D_1 est la masse spécifique de l'unité de volume d'une solution et D_2 cette masse spécifique après dissolution d'une quantité du corps dissous, telle que la variation de concentration résultante, soit Δc .

Or, dans le cas actuel de la dissolution d'un solide dans un fluide, on supposera que le volume de ce fluide est relativement

assez grand et on considérera une région de ce fluide suffisamment éloignée d'une surface cylindrique à génératrices verticales tangente au solide. Dans cette région, on pourra admettre que le liquide possède une certaine *concentration générale* sensiblement uniforme. Si, dans cette région, le poids de l'unité de volume du fluide est Dg , on voit que dans une région rapprochée du solide, à ce poids Dg s'est ajouté un poids $gDA\Delta c$, Δc étant la différence de la concentration générale du fluide. A peut d'ailleurs être positif ou négatif. Nous appellerons $\beta = [Ag]$ cette force par unité de masse et de concentration. La 3^{me} équation d'Euler pourra être mise sous la forme :

$$\frac{1}{D} \times \frac{\partial p}{\partial z} = -w' \pm \beta \Delta c . \quad (6)$$

$\beta \Delta c$ devant être pris avec le signe $+$ si la force est ascendante et le signe $-$ dans le cas contraire ; autrement dit, si la densité de la solution est inférieure ou supérieure à la *densité générale* du fluide.

Nous avons donc 5 équations définies du problème ; à présent nous énoncerons les conditions aux limites qui sont de 2 sortes : celles à la surface du solide et celles dans une région éloignée de celui-ci.

Quelles seront celles à la surface du solide ? Si $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$ sont les cos directeurs de la normale en un point de la surface du solide, menée vers l'intérieur de celui-ci, on écrira d'abord que la vitesse est nulle suivant cette normale, c'est-à-dire que

$$\alpha_1 u + \alpha_2 v + \alpha_3 w = 0 \quad (7)$$

En outre, nous écrirons pour tous les points de la surface :

$$\Delta c = \gamma B \quad (8)$$

Dans cette égalité, B désigne la valeur moyenne de Δc et γ une certaine fonction dépendant du point de la surface considérée et

supposée connue. On aura de plus les conditions à une grande distance du solide ; ces conditions seront :

$$(p, \Delta c) = 0 \quad (9)$$

et

$$(u, v, w) = 0$$

si le fluide est en repos (ou plutôt si les phénomènes de convection dépendent seulement des variations de densité); ou bien :

$$(u, v, w) = (lV, mV, nV) \quad (10)$$

s'il y a un courant général de vitesse V et de ces directeurs l, m, n .

Enfin, nous supposerons qu'il y a état stationnaire et, par suite, qu'on puisse écrire :

$$\begin{aligned} (u', v', w', c') = & u \frac{\partial(u, v, w, c)}{\partial x} + v \frac{\partial(u, v, w, c)}{\partial y} \\ & + w \frac{\partial(u, v, w, c)}{\partial z} \end{aligned} \quad (11)$$

En d'autres termes, on pourra supprimer dans les dérivées complètes, les dérivées partielles correspondantes prises sur place.

Tout ceci étant établi, nous aborderons le problème de la vitesse de dissolution quand il n'y a pas de courant général. Ce problème est le plus compliqué et se présentera chaque fois qu'un solide se dissout dans un fluide d'ailleurs tranquille. Dans ce cas, l'intégration des équations différentielles précédentes paraît complètement inabordable et nous nous contenterons d'indiquer une loi de proportionnalité résultant de la forme des équations. A cet effet, remplaçons les variables xyz et les fonctions c, u, v, w, p par d'autres que nous affecterons de l'indice 1, proportionnelles à chacune d'elles, avec des coefficients de proportionnalité monômes en B, β, D et K choisis de façon à éliminer ces paramètres. On voit facilement qu'il y a lieu de poser dans ce but :

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= x \left(\frac{B\beta}{K} \right)^{\frac{1}{3}} & y_1 &= y \left(\frac{B\beta}{K^2} \right)^{\frac{1}{3}} & z_1 &= \left(\frac{B\beta}{K^2} \right)^{\frac{1}{3}} \\ u &= (B\beta)^{\frac{1}{3}} u_1 & v &= v_1 (B\beta K)^{\frac{1}{3}} & w &= (B\beta K)^{\frac{1}{3}} w_1 \\ \Delta c_1 &= B \Delta c & p &= D (B\beta K)^{\frac{2}{3}} p_1 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Les équations (1), (3), (4), (6) seront donc remplacées par le système suivant :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial u_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_1}{\partial y_1} + \frac{\partial w_1}{\partial z_1} &= 0 & \frac{\partial p_1}{\partial x_1} &= -u'_1 & \frac{\partial p_1}{\partial z_1} &= \Delta c_1 - w'_1 \\ c_1 &= \frac{\partial^2 c_1}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 c_1}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 c_1}{\partial z_1^2} & \frac{\partial p_1}{\partial y_1} &= -v'_1 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Dans ces relations on a :

$$u'_1 v'_1 w'_1 = u_1 \frac{\partial (u_1 v_1 w_1 c_1)}{\partial x_1} + v_1 \frac{\partial (u_1 v_1 w_1 c_1)}{\partial y_1} + w_1 \frac{\partial (u_1 v_1 w_1 c_1)}{\partial z_1} \quad (14)$$

Pour mettre en évidence la loi de proportionnalité, l'équation du solide sera mise sous la forme :

$$f \left[\left(\frac{B\beta}{K} \right)^{\frac{1}{3}} x, \left(\frac{B\beta}{K^2} \right)^{\frac{1}{3}} y, \left(\frac{B\beta}{K^2} \right)^{\frac{1}{3}} z \right] = 0 \quad (15)$$

On considérera donc les corps semblables au corps considéré mais de dimensions inversement proportionnelles à $\left(\frac{B\beta}{K^2} \right)^{\frac{1}{3}}$ ou de volumes proportionnels à $\frac{K^2}{\beta B}$.

Les cosinus directeurs $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$ de la normale resteront les mêmes aux points homologues.

En outre, on admettra à la surface de tous les corps semblables considérés un mode semblable de distribution de Δc c'est-à-dire que γ sera le même en tous les points homologues.

D'autre part, la quantité de matière dissoute dans l'unité de temps par l'unité de surface du solide a l'expression

$$K \left(\alpha_1 \frac{\partial c}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial c}{\partial y} + \alpha_3 \frac{\partial c}{\partial z} \right) \quad (16)$$

En substituant les nouvelles variables et fonctions, cette quantité aura pour valeur :

$$(K\beta)^{\frac{1}{3}} B^{\frac{4}{3}} \left(\alpha_1 \frac{\partial c_1}{\partial x_1} + \alpha_2 \frac{\partial c_1}{\partial y_1} + \alpha_3 \frac{\partial c_1}{\partial z_1} \right) \quad (17)$$

Par suite, la vitesse de dissolution, par unité de surface des corps semblables dont il s'agit est proportionnelle, aux points homologues, à la puissance $\frac{4}{3}$ de la différence de concentration en ces points avec celle de la masse du fluide.

Supposons à présent que B augmente, mais que le solide reste le même au lieu d'être remplacé par un autre plus petit dont le volume serait, par rapport à celui du premier corps, dans le rapport inverse de B, il s'ensuivra que l'unité de surface sera moins convexe que ne le suppose la formule (17). On conçoit donc que la vitesse de dissolution pour un corps doué varie un peu moins

vite que $B^{\frac{4}{3}}$, étant donné qu'une forme moins convexe de la surface restreint un peu les rapports du liquide et du solide.

L'exposant $\frac{4}{3}$ doit donc être considéré comme une première approximation avec une erreur systématique par excès. A présent, on peut se demander si ce résultat peut être étendu au cas où il y a réaction chimique. Il ne faut pas espérer traiter le problème dans le cas général et même les cas les plus simples ne nous paraissent guère abordables. Soit, par exemple, un solide excessivement peu soluble plongé dans une solution d'un corps capable de réagir chimiquement avec lui ; on supposera, en outre, que la

réaction chimique s'effectue pratiquement instantanément et que les produits de réaction sont solubles. Alors, la vitesse de la réaction pourra être mesurée par la quantité du corps dissous qui diffuse vers la surface du solide, ou plutôt vers une surface excessivement voisine. Il semble donc, à première vue, que l'on puisse appliquer les formules et les raisonnements précédents, étant donné que dans les équations interviennent seulement les dérivées de la concentration ou des différences finies. Mais il faut tenir compte dans l'équation (6) des variations de densité causées par les produits de réaction, ce qui nécessitera dans le second membre d'addition de termes de la forme $\beta_1 \Delta c_1, \beta_2 \Delta c_2$, etc. relatifs aux produits de réaction et, par suite, l'emploi d'équations analogues à (1); le problème deviendrait inextricable.

Une étude bien plus simple peut être faite si on suppose qu'un fluide est animé par rapport à un solide d'un mouvement d'ensemble assez rapide pour que les mouvements résultants des différences de densité soient négligeables. Etudions d'abord la dissolution d'un solide dans un fluide.

Nous supposons que le courant est rectiligne et uniforme à une distance telle du solide que les perturbations dues à sa présence puissent être négligées. Alors, on pourra faire $\beta = 0$ dans l'équation (6). On prendra en outre la condition (10). Les équations indéfinies et définies concernant u, v, w, P seront séparées de celles relatives à Δc , en sorte que l'état cinétique du fluide autour du corps dépendra uniquement du courant général et de la configuration du solide.

Considérons de nouveau des corps semblables, de rapport de similitude R , qui auront pour équation commune :

$$f\left(\frac{x}{R}, \frac{y}{R}, \frac{z}{R}\right) = 0 \quad (18)$$

On posera par analogie avec le problème de la vitesse de dissolution sans courant général :

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= \frac{x}{R} & y_1 &= \frac{y}{R} & z_1 &= \frac{z}{R} \\ u &= Vu_1 & v &= Vv_1 & w &= Vw_1 & p &= DV^2p_1 \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

V étant la vitesse du courant général.

Dans ces conditions, les équations (1), (8) et (9) prendront la forme :

$$u_1 \frac{\partial c}{\partial x_1} + v_1 \frac{\partial c}{\partial y_1} + w_1 \frac{\partial c}{\partial z_1} = \frac{D}{VR} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z_1^2} \right) \quad (20)$$

en outre à la surface pour

$$f(x_1 y_1 z_1) = 0$$

on aura

$$\Delta c = B_\gamma(x_1 y_1 z_1) \quad (21)$$

et à une distance suffisante du solide :

$$\Delta c = 0 \quad (22)$$

On voit que ces trois équations contiennent seulement le rapport $\frac{\Delta c}{B}$ et d'ailleurs il n'y figure pour tous les corps semblables que le paramètre $\frac{D}{VR}$.

Abordons maintenant le cas simple d'un plateau soluble limité d'un côté par un bord et illimité dans les autres sens ; le courant fluide sera supposé parallèle au plan de ce plateau et normal à son bord. Nous prendrons comme axe des y le bord, l'axe des z dans le plan du plateau et l'axe des x normal à celui-ci. Deux des composantes de la vitesse du fluide seront par tout nulles et on aura :

$$u_1 = 0, \quad v_1 = 0 \quad \text{et} \quad w_1 = 0$$

On supposera, en outre que γ est une fonction de z_1 seulement, et que la vitesse du courant est assez grande pour que l'on puisse négliger la dérivée $\frac{\partial^2 c}{\partial z_1^2}$.

Alors les équations du problème seront :

$$\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{K}{V} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (23)$$

pour

$$\begin{aligned} x = 0 \quad \Delta c &= B\gamma(z) \\ \text{pour } x \text{ assez grand} \quad \Delta c &= 0 \end{aligned} \quad (24)$$

La solution de ce système est facile ; on rencontre d'ailleurs des systèmes analogues dans toutes sortes de problèmes physiques¹. On s'adresse aux intégrales définies de la forme

$$\int_0^\infty f\left(\frac{\varphi^p}{2}\right) \psi\left(\frac{\eta^2}{2\varphi^p}\right) d\varphi \quad (25)$$

expression dans laquelle p est le rapport $\frac{2}{2-m}$, m étant le nombre des coordonnées. En appliquant cette formule dans le cas actuel, on obtient pour Δc la valeur :

$$\Delta c = B \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \gamma\left(z - \frac{V}{K} \frac{x^2}{2\varphi^2}\right) e^{-\frac{\varphi^2}{2}} d\varphi \quad (26)$$

et

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -B \frac{V}{K} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty \gamma'\left(z - \frac{V}{K} \frac{\varphi^2}{2}\right) e^{-\frac{x^2}{2\varphi^2}} d\varphi \quad (27)$$

Maintenant, au lieu de la variable d'intégration φ nous prendrons φ_1 définie par la relation :

$$\varphi_1 = \varphi \sqrt{\frac{V}{2K}}$$

on aura :

$$\frac{\partial c}{\partial x} = -2B \sqrt{\frac{V}{K\pi}} \int_0^\infty \gamma'(z - \varphi_1^2) d\varphi_1$$

¹ Voir *calcul intégral* de Boussinesq, tome II, pages 176-189.

La quantité de matière dissoute par unité de temps et de surface aura pour expression :

$$q = -K \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = 2B \sqrt{\frac{KV}{\pi}} \int_0^{\infty} \gamma' (z - \varphi_1^2) d\varphi_1 \quad (28)$$

On obtient une expression de q tout à fait simple si on suppose (ce qui a lieu d'ailleurs probablement) que le liquide est saturé au contact du plateau; il s'ensuit que la fonction γ , nulle pour $z < 0$ s'éloigne de plus en plus de 0 entre deux valeurs de z très rapprochées :

$$z = 0 \quad \text{et} \quad z = \varepsilon$$

et devient une constante $= 1$ dès que z a une valeur notable. (On exprime ainsi ce fait qu'il n'y a pas de discontinuité des valeurs des concentrations à l'arête du plateau). Par suite Δc se composera principalement de termes où l'on aura $\gamma = 1$ et dont le champ d'intégration s'étendra sensiblement de

$$\varphi = x \sqrt{\frac{V}{2K(z - \varepsilon)}} \quad \text{à} \quad \varphi = \infty$$

Donc, on pourra écrire :

$$\Delta c = B \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{x \sqrt{\frac{V}{2Kz}}}^{\infty} e^{-\frac{\varphi^2}{2}} d\varphi \quad (29)$$

et q aura la valeur :

$$q = -K \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = B \sqrt{\frac{VK}{\pi z}} \quad (30)$$

Cette expression est remarquablement simple, et tous les termes du second membre peuvent être connus expérimentalement.

L'expression (30) de q est celle de la *vitesse de dissolution en un point du plateau de coordonnées* $x = 0$ et z . Nous allons donner l'expression de la *vitesse de dissolution totale* d'un plateau rectangulaire ABCD parallèle au courant général et orienté

de façon que les arêtes AB et CD de longueur y soient normales à ce courant. On décomposera ce plateau en rectangles élémentaires en menant une infinité de parallèles à AB; la surface d'un de ces rectangles sera ydz . Par suite, la *vitesse de dissolution totale* aura pour expression :

$$Q = \int_0^l qydz = 2By \sqrt{\frac{VKl}{\pi}} \quad (31)$$

l étant la longueur des arêtes BC et AD.

On voit que l'expression (31) est très simple. On observe que Q n'est pas proportionnel à la surface yl mais à $yl^{\frac{1}{2}}$. La *vitesse de dissolution totale* est donc proportionnelle à la dimension normale au courant, ce qui est d'ailleurs à peu près évident, et seulement à la puissance $\frac{1}{2}$ de la dimension parallèle à ce courant.

L'expression de Q dépendra donc de la forme du plateau. Nous donnerons seulement la *valeur de la vitesse de dissolution totale* d'un cercle de rayon R situé dans un plan parallèle au courant général.

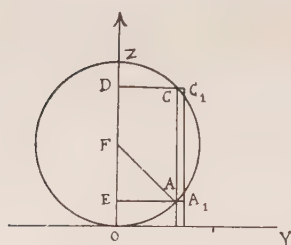


Fig. A.

Soit OZ le diamètre du cercle parallèle au courant général. Nous prendrons O comme origine des coordonnées et diviserons la surface du cercle en

rectangles élémentaires CC_1AA_1 tels que AC et A_1C_1 soient parallèles à OZ; appelons a la distance EO, b la distance DO et y la distance DC. La *vitesse de dissolution totale* aura pour expression :

$$Q = 2 \int_0^R dy \int_a^b q dz = 2 \int_0^R dy \int_a^b B \sqrt{\frac{VK}{\pi}} (z - a)^{-\frac{1}{2}} dz$$

On aura, en outre :

$$\begin{aligned} a &= R - \sqrt{R^2 - y^2} \\ b &= R + \sqrt{R^2 - y^2} \end{aligned}$$

Par suite l'expression de Q sera :

$$\begin{aligned} Q &= 2^{\frac{5}{2}} \sqrt{\frac{VK}{\pi}} \times B \int_0^R (R^2 - y^2)^{\frac{1}{4}} dy \\ &= 2^{\frac{5}{2}} R^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{VK}{\pi}} \times B \int_0^1 (1 - \alpha^2)^{\frac{1}{4}} d\alpha \quad (32) \end{aligned}$$

en posant

$$y = R\alpha$$

Pour pouvoir comparer les valeurs de vitesses de dissolution calculées par les formules 31 et 32 avec celles observées dans l'étude de systèmes solides liquides, il serait nécessaire, non seulement de bien déterminer la forme de la surface solide, mais la vitesse du courant liquide au lieu de mesurer seulement des nombres de tours d'agitateur.

Afin de donner une idée de l'ordre de grandeur des valeurs de vitesse données par la formule 31, par exemple, nous ferons un calcul numérique; nous prendrons pour unité de longueur, de temps et de concentration le centimètre, la minute et le gramme par centimètre cube. On supposera que le plateau est un carré de 1 cm. de côté, constitué par du sel marin; le coefficient de diffusion à 5° rapporté à la minute sera $\frac{0,765}{60 \times 24}$; nous prendrons

$$B = 0,1 \quad \text{et} \quad V = 500 .$$

Dans ces conditions, la vitesse de dissolution par minute sera :

$$Q = 2 \times 0,1 \sqrt{\frac{500 \times 0,765}{3,14 \times 60 \times 24}} = 58,4 \times 10^{-3}$$

Il est intéressant de remarquer que si on calcule d'après cette valeur de Q , l'épaisseur de la couche de passage de la formule de Nernst, on trouve une valeur tout à fait de l'ordre de grandeur de celles calculées par les auteurs. En effet, on aura, d'après la formule de Nernst :

$$58,4 \times 10^{-3} = \frac{0,765}{24 \times 60 \times \epsilon} \times 0,1$$

D'où :

$$\epsilon = 9,2\mu$$

A présent, nous allons étudier les conséquences que comporte la formule (28) et d'abord résumer ces conséquences.

1° La vitesse de dissolution sera proportionnelle à la différence de la concentration de saturation et de la concentration générale du fluide.

2° A la racine carrée de la vitesse du courant.

3° A la racine carrée du coefficient de diffusion.

Nous avons vu que dans la formule (17) la vitesse de dissolution croissait comme la puissance $\frac{1}{3}$ de K environ. Il y a donc lieu de supposer que dans les cas complexes et impossibles à étudier de courants faibles, tels que les déplacements dus aux variations de densité soient analogues à ceux provenant d'un mouvement général du fluide, la vitesse de dissolution sera proportionnelle à une puissance de K comprise entre $\frac{1}{3}$ et $\frac{1}{2}$.

Si on compare les résultats 1, 2, 3 avec ceux que comporte la formule de Nernst (chap. I, p. 9), on voit que le résultat 1 est seul commun entre notre théorie et celle de ce savant.

A présent, il y a lieu de se demander jusqu'à quel point ces résultats pourront être généralisés.

Si l'axe des z étant toujours pris sur le plateau dans le sens du courant et l'axe des x normal au plateau, celui-ci avait un

bord non plus parallèle aux y , mais d'une forme quelconque, la concentration étant variable avec y , la fonction $\gamma(z)$ serait remplacée par $\gamma(yz)$ s'annulant pour $z = -\infty$. Les formules de (26) à (28) seraient conservées à part la présence de y dans γ et γ' .

Il s'ensuit, en effet, de ces nouvelles conditions que $\Delta_z c$ dans (23) s'accroît de $\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$, mais, cette dernière quantité peut être négligée tout comme $\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}$.

Enfin, tous les raisonnements et formules précédents s'appliqueront naturellement à un plateau courbé en cylindre à génératrices parallèles au courant, à supposer que les rayons de courbure soient très supérieurs à l'épaisseur de la zone où Δc à une valeur notable.

Les résultats seront même valables pour des corps de forme quelconque, mais dont les rayons de courbure satisferont à la condition précédente. En effet, c ne varie rapidement que suivant la distance x au solide et $\Delta_z c$ se réduit à $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$. D'autre part, on considérera un groupe de filets fluides déviés par une convexité longitudinale à rayons de courbure suffisamment grands, on fera une coupe longitudinale du corps prise pour axe courbe des z et c' se réduira à $w \frac{\partial c}{\partial z}$.

Donc l'équation :

$$c' = K \Delta_z c$$

prendra la forme :

$$\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{K}{w} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

w étant presque pareil pour un groupe de filets fluides et pouvant être peu dépendant de leur parcours z depuis que ces filets se sont rapprochés du corps, de façon que pour chaque

groupe de filets w puisse être avec une faible erreur remplacé par une valeur moyenne. Et comme w est sensiblement proportionnel à V , il s'ensuivra que, d'une façon générale, la vitesse de dissolution devra être considérée comme proportionnelle à $\sqrt{KV}$. Ces conclusions ne peuvent naturellement s'appliquer aux corps très petits entourés d'un fluide au mouvement relativement lent. En particulier, on ne pourra les appliquer aux systèmes microhétérogènes (ce qui ne veut pas dire d'ailleurs que cette relation ne soit pas vérifiée en réalité, mais seulement que la théorie ne peut le prévoir).

A présent, nous examinerons l'hypothèse dans laquelle il y a réaction chimique ; comme nous l'avons dit dans le premier chapitre, il y a lieu de faire une distinction entre 2 groupes de réactions.

α Réactions dans lesquelles un ou plusieurs constituants d'une même phase augmentent à partir des constituants d'une autre phase.

β Réactions ayant lieu entre constituants d'une même phase, mais en contact d'une paroi solide ou liquide. Ce groupe contiendra, en particulier, la catalyse hétérogène.

Nous considérerons dans ce qui suivra des réactions telles que les constantes de vitesses de réaction dépendent pratiquement des phénomènes de diffusion et convection.

Réactions du groupe α .

Considérons le cas simple où un solide A se dissout dans un fluide contenant à l'état de solution un corps A_1 capable de se combiner avec ce solide ; on supposera que les produits de réaction sont solubles. Alors, dans le cas général, l'état stationnaire étant établi, il y aura à proximité du solide une zone très mince que l'on pourra d'ailleurs pratiquement confondre avec une surface et dans laquelle la concentration du corps A aussi bien que

celle du solide dissous, seront sensiblement nulles; nous avons appelé cette surface *surface de concentration nulle*. Comme nous l'avons dit au commencement de ce chapitre, la vitesse de réaction sera mesurée par la vitesse avec laquelle A_1 sera amené vers cette surface par diffusion et convection. Si on suppose qu'il y a circulation autour du solide d'une masse fluide limitée et que le corps A_1 n'est pas renouvelé à mesure qu'il disparaît par combinaison, la surface de concentration nulle S_1 s'éloigne de la surface de A à mesure que la concentration de A_1 diminue, le fluide au contact de A pouvant être considéré comme toujours saturé de ce corps.

Il ne semble pas que l'on puisse appliquer dans le cas général les formules 26 à 29 relatives aux vitesses de dissolution. En effet, les molécules fluides placées sur S_1 ne sont pas immobiles, mais animées de vitesses différentes; certaines de ces vitesses peuvent être tangentes à la surface et d'autres normales. Dans ces conditions, l'étude théorique de la vitesse de réaction avec combinaison chimique se présente comme bien plus compliquée que l'étude de la vitesse de dissolution, étant donné qu'un élément de S_1 ne peut être considéré comme immobile; il faut considérer dans l'étude du problème la *vitesse relative* de cet élément par rapport au courant général du fluide, vitesse variable en grandeur et en direction avec l'élément considéré.

Cependant, on peut appliquer les formules 26 à 29 lorsque le solide A est très peu soluble et que S_1 se confond sensiblement avec la surface de A , à condition qu'il n'y ait pas de perturbations capables de modifier entièrement la marche de la réaction, telles que précipitation de solides, dégagement gazeux ou échauffement local considérable; on suppose, en outre, que la surface de A n'a pas de rayons de courbure trop petits, cette surface étant d'ailleurs quelconque, et que le courant général est rectiligne et uniforme.

Réactions du groupe β . Catalyse hétérogène.

Dans ces réactions (en supposant toujours, bien entendu, que les combinaisons chimiques sont très rapides), la surface de concentration nulle se confondra sensiblement avec la surface du solide. Nous supposerons qu'il n'y a pas de perturbations à la surface du solide, telles que précipitation de solides ou de liquides, ou dégagement de gaz dans un liquide. En outre, le fluide aura un courant général rectiligne et uniforme assez rapide et la surface du solide aura en tous ses points des rayons de courbure relativement grands. Nous mettrons la réaction catalytique sous la forme :



$a_1 a_2 \dots$ étant le nombre de molécules réagissantes. Alors, d'après ce que nous avons dit page 29, la vitesse de réaction dépendra uniquement de la valeur de la *concentration générale* d'un des corps réagissants A_1 , par exemple. On peut connaître ce corps de la façon suivante :

Les vitesses avec lesquelles les différents corps sont amenés vers la surface du solide, exprimées en molécules grammes par unité de temps satisferont aux égalités suivantes dès que l'état de régime sera établi :

$$\frac{U_1}{a_1} = \frac{U_2}{a_2} = \dots = \frac{U_n}{a_n}$$

U_1 étant la valeur de la vitesse relative à A_1 .

Nous savons que la concentration du seul corps A_1 est nulle sur la surface du solide, par suite si on appelle c_1 la *concentration générale* de A_1 et K_1 son coefficient de diffusion on aura la relation :

$$U_1 = c_1 K_1^{\frac{1}{2}} F$$

F étant une fonction de l'état cinétique du fluide et de la forme du solide. Nous formerons les expressions analogues :

$T_2 T_3 \dots$ relatives à $A_2 A_3 \dots$

$$T_2 = c_2 K_2^{\frac{1}{2}} F$$

$$T_3 = c_3 K_3^{\frac{1}{2}} F$$

$\dots, \dots$

On remarque que $T_2 T_3 \dots$ ne sont autres que les vitesses avec lesquelles $A_2 A_3 \dots$ seraient amenés vers la surface du solide par diffusion et convection si les concentrations de ces corps étaient nulles sur cette surface. Comme il n'en est pas ainsi, les vitesses $U_2 U_3 \dots$ seront naturellement inférieures à $T_2 T_3 \dots$ respectivement, de sorte que l'on pourra écrire :

$$U_1 = T_1 \quad U_2 < T_2 \quad U_3 < T_3 \dots$$

et

$$\frac{T_1}{a_1} < \left(\frac{T_2}{a_2}, \frac{T_3}{a_3}, \dots \right) \quad \text{ou} \quad \frac{c_1 K_1^{\frac{1}{2}}}{a_1} < \left(\frac{c_2 K_2^{\frac{1}{2}}}{a_2}, \frac{c_3 K_3^{\frac{1}{2}}}{a_3}, \dots \right)$$

On voit donc que pour connaître A_1 , il suffira de comparer les produits :

$$\frac{c_1 K_1^{\frac{1}{2}}}{a_1} \quad \frac{c_2 K_2^{\frac{1}{2}}}{a_2} \quad \dots$$

et de noter le plus petit de ces produits.

Conclusions.

1° Le problème théorique suggéré par les vitesses de réaction dans les systèmes hétérogènes à plusieurs phases est trop complexe pour être abordé dans toute sa généralité. Nous avons seulement étudié le cas particulier de vitesses de réaction dépendant pratiquement de phénomènes de diffusion et convection. Ce cas se présente lorsque l'on mesure des vitesses de dissolution,

vaporisation ou cristallisation ou bien lorsque des combinaisons chimiques s'effectuent très rapidement. Il y a lieu de distinguer deux espèces de courants de convection dans les parties fluides d'un système. Un fluide peut être d'ailleurs tranquille, mais des mouvements internes, ascendants ou descendants, se produisent parce que des phénomènes de dissolution ou des combinaisons chimiques s'effectuent en certaines régions de ce fluide et non dans d'autres et que, par suite, les densités des particules fluides aux différents points d'un plan horizontal ne sont pas les mêmes. Ces courants doivent être distingués de ceux provenant de causes extérieures quelconques.

PREMIER CAS. — *Les parties fluides du système chimique sont d'ailleurs tranquilles, mais des mouvements internes se produisent par suite des différences de densité des particules aux différents points d'un plan horizontal.*

Ce cas est le plus compliqué et nous n'avons pu l'étudier que très imparfaitement. Nous avons cependant obtenu la loi suivante, relative aux vitesses de dissolution ou de vaporisation d'un solide dans un fluide.

Loi. — La vitesse de dissolution d'un solide dans un fluide est proportionnelle, toutes choses égales, à une puissance un peu inférieure à $\frac{4}{3}$ de la différence entre la concentration moyenne du solide dissous à une distance excessivement petite de la surface de ce solide, et la *concentration générale* dans le fluide. (Il y a tout lieu de supposer que cette différence est celle entre la concentration de saturation et la concentration générale). La vitesse de dissolution est proportionnelle à la puissance $\frac{1}{3}$ environ du coefficient de diffusion.

DEUXIÈME CAS. — *Les courants de convection proviennent de causes extérieures.*

Nous avons étudié un système composé par un solide et un fluide, en admettant que ce fluide est animé par rapport au

solide d'un mouvement général rectiligne et uniforme. Dans ce cas, il est possible de donner des lois générales à condition que les rayons de courbure du solide ne soient pas trop petits.

A. — *Vitesses de dissolution.*

Les lois sont les suivantes :

a) La vitesse de dissolution d'un corps est proportionnelle, toutes choses égales, à la racine carrée du coefficient de diffusion.

b) A la racine carrée de la vitesse du courant général.

c) A la différence de la concentration moyenne du solide dissous à une distance excessivement petite de la surface de ce solide et de la concentration générale dans le fluide (différence entre la concentration de saturation et la concentration générale).

B. — *Vitesses de réaction avec combinaisons chimiques.*

Les lois précédentes peuvent être généralisées et appliquées aux vitesses de réaction avec combinaisons chimiques dans un système solide-fluide lorsque ces combinaisons sont très rapides : il faudra toutefois que la surface de concentration nulle se confonde sensiblement avec la surface du solide.

Dans les deux cas de vitesses de changement d'état et de vitesses de réactions chimiques, nous avons obtenu des expressions remarquablement simples des vitesses, expressions dont tous les termes peuvent être mesurés expérimentalement.

2° Lorsque plusieurs corps dissous dans un fluide concourent à une combinaison chimique très rapide s'effectuant au contact d'un solide, nous avons donné une formule simple permettant de connaître le corps dont dépend la vitesse de réaction, les concentrations générales des autres corps pouvant être modifiées arbitrairement jusqu'à certaines limites inférieures sans modifier en rien cette vitesse.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE III.

Appareils de mesure.

Les recherches expérimentales que nous avons faites sont relatives aux systèmes gaz liquides. Nous avons étudié soit la vitesse d'absorption de gaz par l'eau (O^2 et CO), soit par des solutions aqueuses de corps oxydables (pyrogallol, hémoglobine et sels ferreux). Nos mesures ont été faites avec des appareils permettant de mesurer la vitesse d'absorption d'un gaz par un liquide à une température arbitraire; 2 de ces appareils permettent aussi de donner à la pression gazeuse, au-dessus du liquide, une valeur quelconque entre 0 cm. et 76 cm. Hg. Voici la description de ces appareils.

Appareil 1.

C'est un appareil à écoulement constitué par une burette de 50 cc., dont la partie inférieure est terminée par un té N à 3 robinets, et la partie supérieure par un tube B en relation avec le ballon où se produit l'absorption gazeuse. Ce ballon, de 200 cc., est fermé par un bouchon creux, en verre rodé, terminé par un té à 2 robinets; une des branches de ce té est en relation avec le tube B au moyen d'un tube de caoutchouc de 20 cm. environ, permettant d'agiter le ballon. Le mercure contenu dans un récipient H s'écoule dans la burette par une tubulure A.

Voici la manœuvre de l'appareil. Le robinet mettant en communication la burette et le ballon est d'abord fermé, et ce ballon contenant en général 40 cc. de liquide est vide de gaz; la burette contient le gaz à étudier sous une certaine pression. Si on établit la communication, le gaz se détendra dans le ballon et le mercure montera dans la branche AP. On déplace alors le récipient H ou la burette de façon que le mercure affleure exactement au point de jonction de la tubulure A et de la burette; ensuite, on met l'agitateur en mouvement. Les volumes de gaz absorbé seront mesurés par ceux de mercure tombés dans la burette.

La pression p_1 du gaz dans la burette, avant la détente, est en relation avec la pression p_2 après cette détente par la relation :

$$p_1 = \frac{v_2}{v_1} (p_2 - p_s)$$

v_1 étant le volume de la burette, v_2 le volume total de la burette plus le ballon, et p_s la tension de vapeur d'eau à la température de l'expérience. Il est facile d'établir la pression p_1 dans la burette au moyen du té inférieur, dont une des branches est au gazomètre et l'autre au vide.

Ainsi, avant d'effectuer la détente, on établit dans la burette la pression p_1 calculée par la formule précédente, et on déplace H jusqu'à ce que le niveau inférieur du mercure soit à une distance de l'orifice d'écoulement A un peu plus grande que celle correspondant à p_2 . Une fois la détente effectuée (bien entendu en l'absence de toute agitation du ballon), on déplace la burette

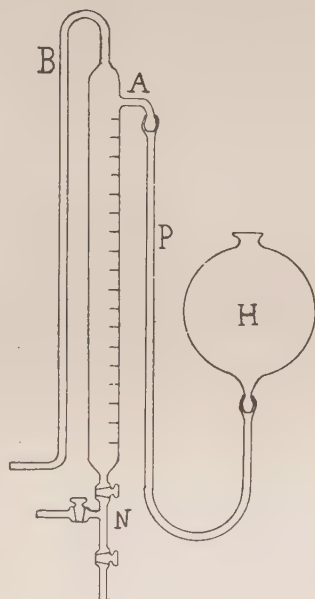


Fig. 4.

jusqu'à ce que le mercure affleure à l'orifice d'écoulement; puis on met l'agitateur en mouvement.

L'étude de l'influence de l'agitation, exposée plus loin, permet d'affirmer que la quantité de gaz absorbée pendant que l'on règle, après la détente, la distance de l'orifice d'écoulement au niveau inférieur du mercure, est tout à fait négligeable; le réglage dure moins de 10 secondes.

Un flotteur en verre plein, dans la burette, facilite la mesure du débit de mercure.

Tout l'appareil est plongé dans l'eau, sauf H; le ballon où s'effectue la réaction et le té N sont dans un thermostat de 40 litres; la burette et les tubes B et AP sont dans un manchon vertical dans lequel circule l'eau du thermostat.

Appareil 2.

Cet appareil est plus précis et plus sensible que le précédent; on peut se rendre compte de son principe et de son fonctionnement par la figure toute schématique ci-contre :

2 récipients A et B, de *dimensions très inégales*, sont réunis par un tube gradué D et un autre tube E; le liquide qui absorbe le gaz étudié occupe une partie du volume de A; ce gaz remplit tout le reste de l'appareil, c'est-à-dire les tubes D et E, le ballon A, au-dessus du liquide, et le récipient B; le tube gradué D contient un piston C; les robinets MFH étant d'abord ouverts, A et B contiennent du gaz à la même pression; F étant ensuite fermé, si une absorption se produit en A d'un volume de gaz *très petit vis-à-vis du volume de B*, le piston se déplacera en balayant un volume sensiblement identique à celui absorbé par le liquide.

B est constitué par un récipient de 3 litres, plongé dans un thermostat de 40 litres contenant aussi A; A est le ballon de 200 cc. employé dans l'appareil 1; il est relié au reste de l'app-

pareil 2 par un tube de caoutchouc de 20 cm. permettant l'agitation. D est gradué en $\frac{1}{4}$ cent. cubes, a 70 cm. de longueur environ et est placé dans un manchon horizontal contenant aussi le tube E (la partie de ce tube comprise entre G et H est en réalité de la même longueur que D); on fait circuler dans ce manchon l'eau du thermostat d'une façon continue par un procédé que nous indiquerons plus loin. La partie KFHN de l'appareil est aussi courte que possible et disposée de façon à plonger presque entièrement dans l'eau du thermostat; de cette façon l'appareil est entièrement dans l'eau.

La sensibilité d'un tel appareil dépend du faible frottement du piston C; il est constitué par un petit cylindre creux, de verre mince fermé aux 2 bouts, de 2 cm. de long, de 0,8 cm. de diamètre et recou-

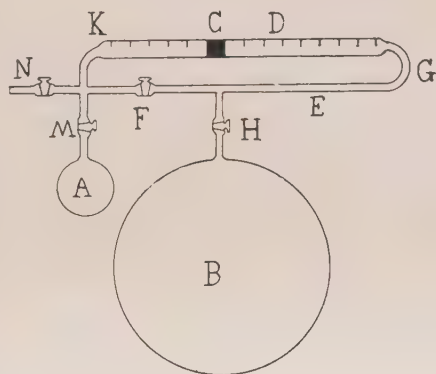


Fig. 2.

vert d'une couche de 0,3 cm. de collodion; le diamètre total du piston soit 1,1 cm. est inférieur au diamètre intérieur 1,2 cm. du tube gradué; celui-ci est bien mouillé intérieurement. Le collodion absorbe l'eau et il se forme, par capillarité, entre le piston et le tube, un *joint d'eau* qui permet au piston de se mettre en mouvement sous l'influence d'une différence de pression, sur ses 2 faces, inférieure à 1 gramme par cent. carré.

Voici comment on emploie cet appareil; le ballon A contenant le liquide, est d'abord vide de gaz et isolé du reste de l'appareil par le robinet M fermé. Par la tubulure située à gauche du robinet N, l'appareil est mis en relation successive-ment avec le vide et le gazomètre. Le vide est d'abord fait dans

le ballon B et les tubes D et E, puis on les remplit de gaz à la pression que l'on désire; cette pression est indiquée par un manomètre (non représenté sur le schéma) placé entre l'appareil et le gazomètre.

Ces opérations ne seraient pas possibles à effectuer, à cause de la mobilité du piston C, si le tube D n'avait pas à ses extrémités K et G, 2 robinets (non représentés) permettant d'isoler D et d'y faire le vide ou d'y laisser rentrer le gaz lentement par une manœuvre alternative de ces robinets.

Ensuite, on ferme le robinet N et on ouvre les robinets M F et H; le ballon A se remplit de gaz à la même pression que celui contenu dans B. Puis F est fermé et l'agitateur mis en mouvement. L'expérience terminée, on fait une mesure de la pression gazeuse dans l'appareil au moyen du manomètre.

Appareil 3.

C'est simplement un manomètre à eau, dont une des branches en communication avec l'atmosphère et l'autre avec le ballon où s'effectue la réaction, au moyen d'un tube de caoutchouc de 20 cm. Nous avons employé le même ballon que dans les appareils 1 et 2; il était plongé dans le même thermostat de 40 litres. L'appareil 3 a été employé seulement pour les mesures relatives à l'absorption de faibles quantités de gaz.

Si on appelle V le volume du ballon plus les conduites, S la section du tube manométrique, et H la *hauteur d'eau* correspondant à la pression atmosphérique, on aura la relation :

$$\Delta V = \Delta H \left(\frac{V}{H} + S \right)$$

ΔV volume de gaz absorbé correspondant à la dénivellation ΔH . Mais nous avons étalonné le manomètre en mesurant directement ΔH en fonction ΔV de la façon suivante : une des

branches du té qui surmontait le ballon, contenant 40 cc. d'eau. était reliée au manomètre, l'autre branche qui comportait un robinet, comme nous l'avons déjà dit, était en relation avec une burette graduée contenant du mercure; par ce robinet on faisait couler dans le ballon des volumes connus de mercure et mesurait les dénivellations manométriques correspondantes.

Le manomètre à eau ne peut servir que si les pressions gazeuses, au-dessus du liquide, sont peu différentes de la pression atmosphérique; en outre, son emploi comporte 2 causes d'erreurs. L'absorption ne se fait pas à pression absolument constante; en second lieu, les variations accidentelles de pression atmosphérique ne peuvent être négligées.

L'absorption de petits volumes gazeux ne donne lieu qu'à une variation de pression très faible. En effet, pour une absorption $\Delta V = 1$ cc., nous avons $\Delta H = 2,1$ cm. Par suite, pour une absorption de 5 cc., la variation de pression était seulement d'environ 1 pour 100.

La seconde cause d'erreur peut être facilement éliminée en faisant une mesure barométrique chaque fois que l'on fait une lecture, et, ensuite, la correction convenable.

Agitation.

Le ballon à bouchon de verre creux rodé, qui était utilisé dans les trois appareils précédents, était agité d'un mouvement alternatif par l'appareil suivant: une poulie en acier A a son axe qui passe dans un tube de cuivre épais FG; ce tube est brasé avec une tige épaisse à angle droit GB; à cette tige est brasé un second tube épais BH parallèle à FG. Le ballon est solidement fixé par un collier (non représenté) entourant son col, à une tige plate DE. Cette pièce comporte une coulisse permettant, au moyen d'un bouton de manivelle fixé sur la poulie, de donner au ballon un mouvement alternatif. Comme nous

l'avons déjà dit, le bouchon en verre creux rodé du ballon était prolongé par un té dont la branche horizontale (en supposant le col du ballon vertical) portait un robinet à chaque extrémité. Le collier de la tige DE était à une distance telle de H que la branche horizontale du té était tout près de l'axe BH et parallèle à cet axe, de façon que cette branche se déplaçait très peu pendant le mouvement de l'agitateur et que le tube de caout-

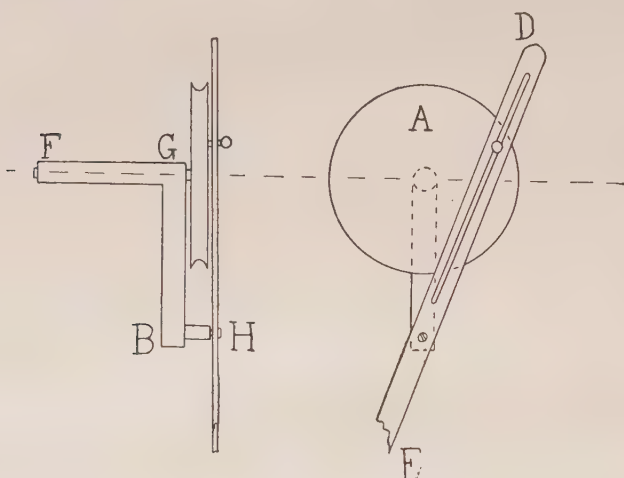


Fig. 3

chouc la reliant aux appareils 1, 2 ou 3 n'était guère soumis qu'à des mouvements de torsion.

Cet agitateur était mû par dynamo ; il peut se fixer à un support ordinaire, en fixant deux pinces sur les pièces FG et GB.

Voici comment se faisaient les mesures relatives à l'agitation. L'axe de notre dynamo, fileté à une extrémité, engrenait avec une roue dentée et lui communiquait un mouvement lent facile à mesurer. A la fin de chaque expérience, les mesures relatives à l'absorption du gaz étudié étant terminées, nous notions au moyen d'un chronomètre, avant d'arrêter l'agitateur, le temps correspondant à un nombre déterminé de tours de cette roue dentée.

Circulation d'eau dans les manchons.

Comme nous l'avons déjà dit, aucun des récipients ou conduites contenant du gaz dans nos trois appareils n'est en contact avec l'atmosphère. Dans l'appareil 1, la burette et les tubes AP et BD passaient dans un gros bouchon de caoutchouc fermant l'extrémité inférieure d'un manchon de verre vertical tenu par deux grosses pinces ; c'est en faisant coulisser ce manchon que nous réglions le niveau de l'orifice d'écoulement. Le bas du manchon pénétrait dans l'eau du thermostat de 40 litres réglé par un thermorégulateur au toluène. L'appareil 2 comportait un manchon horizontal.

Pour faire circuler rapidement l'eau du thermostat dans un manchon, nous avons imaginé *une pompe à piston liquide*.

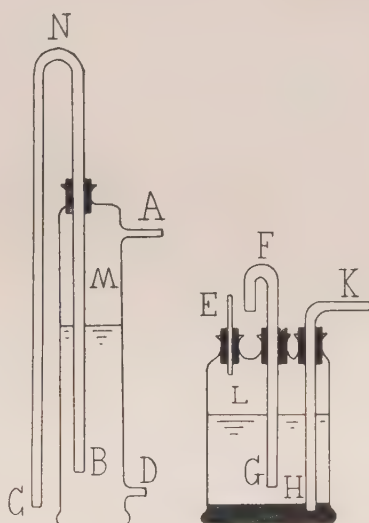


Fig. 4.

L'appareil est constitué par un système de deux flacons M et L. M a un ajutage inférieur D en relation avec une prise d'eau et une tubulure A en relation avec le tube E pénétrant dans le flacon L qui est entièrement plongé dans l'eau du thermostat ; dans L pénètrent deux autres tubes ; l'un, HK, est en relation avec le manchon ; son extrémité inférieure H pénètre un peu dans une couche de mercure (représentée en noir) ; l'autre tube a son orifice inférieur très voisin de la couche de mercure et son orifice supérieur un peu au-dessus du niveau de l'eau du thermostat.

En outre, le flacon M comporte un siphon NC. Le fonctionnement est le suivant :

1° Au début, L étant plein d'eau et M. vide, on fait entrer de l'eau par D en couvrant la prise d'eau communicante ; l'air étant comprimé, l'eau monte dans les branches BN et GF, mais non dans KH, le mercure faisant soupape. Comme BN est plus grand que GF, le flacon L se vide dans le thermostat ; mais comme pendant ce temps l'eau monte constamment dans M, il arrive un moment où la distance au sommet N du siphon du niveau liquide dans M devient inférieure à GF ;

2° le siphon s'amorce et M se vide (bien que l'eau continue à pénétrer par D ; il suffit que la distance BC et le diamètre du tube constituant le siphon soient suffisants). Alors une aspiration s'exerce et l'eau du manchon entre par le tube KH dans L (un autre tube met en relation le manchon et l'eau du thermostat).

Finalement, le siphon se désamorce : le flacon M est vide et L plein ; l'appareil est revenu à son état initial et fonctionne ensuite indéfiniment et automatiquement.

Certaines conditions doivent être réalisées :

1° Le tube NC doit être assez large pour éviter certains phénomènes capillaires ; un diamètre intérieur de 1-2 cm. est convenable. La distance verticale des orifices B et C doit être faible afin que M se vide lentement et que L ait le temps de se remplir. Le courant d'eau entrant par D doit être réglé ; trop lent, le siphon ne s'amorce pas ; trop rapide, il ne se désamorce pas ;

2° le tube KH doit pénétrer aussi peu que possible dans le mercure ; le flacon L doit être immergé à une profondeur convenable ; plus elle est grande, plus L se remplira rapidement de l'eau venant du manchon ; mais pour que le siphon se désamorce, il faut qu'un peu d'air rentre par FG quand l'aspiration se produit ; par suite, l'orifice inférieur G ne doit pas être trop éloigné du niveau de l'eau du thermostat ;

3° les dimensions des flacons doivent être telles que le siphon s'amorce avant que le niveau dans L atteigne l'orifice inférieur G du tube FG.

La *pompe à piston liquide* que nous employions débitait trois litres à la minute. La température des manchons différait de celle du thermostat de moins de $\frac{1}{4}$ de degré, ainsi que nous nous en sommes assuré entre 10° et 40°.

Emploi d'un chronographe.

Beaucoup des réactions que nous avons étudiées étaient si rapides qu'il était impossible de noter par écrit un nombre suffisant de mesures, aussi avons-nous eu recours à un chronographe constitué par un cylindre et un tambour de Marey; au moyen d'une poire en caoutchouc reliée à ce tambour, un trait était tracé sur le cylindre enregistreur chaque fois qu'un certain volume, $\frac{1}{2}$ cent. cube par exemple, de gaz était absorbé par le liquide. De cette façon, nous pouvions faire facilement une mesure par seconde quand il était nécessaire.

CHAPITRE IV.

Recherches expérimentales sur les systèmes gaz-liquides.

Nos expériences sont relatives à deux sortes de réactions :

1° Réactions dont les vitesses dépendent pratiquement de phénomènes de diffusion et de convection. Nous avons étudié l'absorption de O^2 par l'eau et l'oxydation par O^2 libre de solutions d'hémoglobine, de pyrogallate de K et d'oxalate de Fe; l'absorption de CO par l'eau et par une solution d'hémoglobine.

2° Réactions s'effectuant pratiquement en milieu homogène et dont les vitesses sont sensiblement indépendantes des phénomènes

nes de diffusion et de convection ; nous avons étudié l'oxydation du sulfate ferreux et du glucose par O^2 libre.

Vitesse de dissolution de O^2 et de CO dans l'eau.

Préliminaires.

Avant d'exposer nos recherches expérimentales relatives aux systèmes gaz-liquides, nous devons nous demander si l'étude théorique du chapitre II nous permet de faire des prévisions relativement aux vitesses de réaction dans ces systèmes ou, en d'autres termes, si on a le droit d'étendre à ces vitesses les conclusions et lois énoncées à la fin du chapitre II. Il ne semble pas, étant donné que pour obtenir les formules 26 à 28 du chapitre II, nous avons fait certaines restrictions non observées, du moins si on étudie des systèmes constitués soit par un liquide agité dans un gaz, soit par un gaz barbotant dans un liquide. D'abord, il y a dans les deux cas renouvellement continu des surfaces de séparation des phases gaz-liquides ; si le liquide contient un corps dissous capable de réagir chimiquement avec le gaz, ce renouvellement des couches superficielles jouera vis-à-vis de ce corps dissous le rôle d'un courant de diffusion ; par suite des corps ayant un très petit coefficient de diffusion pourront réagir rapidement avec un gaz très peu soluble, ce qui n'aurait pas lieu, si la surface de séparation n'était pas renouvelée.

Ainsi, il est à prévoir que la loi de la racine carrée du coefficient de diffusion ne sera pas vérifiée lorsqu'il y aura combinaison chimique entre un gaz et un corps dissous. Si on compare les vitesses de dissolution de différents gaz, on ne peut rien prévoir, et l'expérience seule nous apprendra si la loi est vérifiée. Quant aux lois relatives aux concentrations et aux courants de convection, l'expérience seule nous apprendra si elles s'appli-

quent. En effet, au point de vue cinétique, le mouvement est en général turbulent si on agite un liquide dans un gaz ; cependant, dans nos expériences, la quantité de liquide agitée dans un récipient sphérique était assez faible relativement à la surface, et il n'y avait pas pulvérisation du liquide à chaque changement de sens de la vitesse du ballon, mais ce liquide était constamment appliqué en couche mince et glissait d'une façon continue et assez régulière sur les parois. Nous avons préféré agiter le liquide dans le gaz à faire barboter celui-ci dans le liquide, surtout à cause de la plus grande commodité qu'offre la première méthode pour les mesures de vitesse d'absorption. En outre, si on fait passer un gaz bulle à bulle dans un liquide sous pression constante, ces bulles auront une vitesse non uniforme dans le liquide depuis l'orifice jusqu'à la surface, et par suite de l'absorption du gaz, diminueront de volume à mesure qu'elles s'élèveront dans le liquide. Cette diminution de volume sera naturellement plus grande au début de la réaction, où le liquide plus concentré absorbe rapidement le gaz, qu'à la fin, de sorte, toutes choses égales, la surface totale des bulles contenues à un instant donné dans le liquide augmentera du début à la fin de la réaction. Ces préliminaires terminés, nous exposerons nos recherches relatives à la vitesse de dissolution de O^2 et de CO .

Préparation des gaz.

O^2 était préparé électrolytiquement ; l'appareil servant dans ce but est constitué par deux éprouvettes D et E, la plus grande contenant 10 litres environ ; un tube en U, en verre, sert à isoler l'anode ; la courbure est pleine de Hg. L'anode et la cathode sont constituées par du gros fil de nickel enroulé en spirale. L'électrolyte est une solution à 30 pour 100 de KOH. L'intensité employée ordinairement est de 5 ampères. O^2 est purifié par passage dans un tube en verre vert contenant de l'amiante palladiée, préparée en portant au rouge vif de l'amiant imbibée

de chlorure de Pd. Le tube est chauffé électriquement au moyen d'un fil de nickel très fin enroulé entre deux couches de papier d'amiante; le palladium est chauffé ainsi vers $200-300^{\circ}$. O^2 est recueilli dans un gazomètre à SO^4H^2 à 66° ; CO a été préparé par l'acide oxalique et SO^4H^2 ; avant de chauffer le mélange de ces deux corps, on faisait d'abord le vide dans le ballon qui les contenait; le gaz produit était recueilli sur du pyrogallate de K; la potasse en excès absorbait CO^2 .

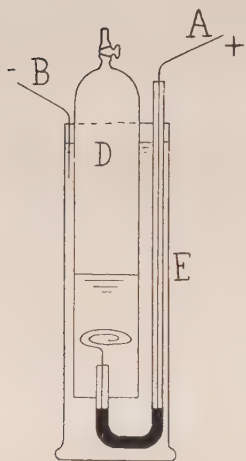


Fig. 5.

Pour conserver O^2 et CO nous avons employé des gazomètres constitués par deux récipients de verre superposés; le récipient supérieur A, de forme sphérique, est prolongé inférieurement par un large tube, rodé sur le goulot du flacon de 3 litres qui constitue le second récipient; ce tube descend jusqu'au fond de ce second récipient B qui contient le gaz. On remplit d'abord B du liquide convenable; ensuite on introduit le gaz par une tubulure à robinet soudée à la partie supérieure de ce

flacon; le liquide remonte dans le ballon A et on a ainsi le gaz sous pression.

Les mesures de vitesses de dissolution ont été faites avec les appareils 2 et 3 décrits dans le chapitre III, en ayant soin, avant chaque expérience, de faire bouillir dans le vide l'eau destinée à absorber O^2 et CO . Cette ébullition avait lieu dans le ballon même où la dissolution devait s'effectuer.

Résultats obtenus.

Ces résultats sont exposés sous forme de tableaux; la vitesse d'absorption u est mesurée par le rapport du poids de O^2 dis-

sous dans un intervalle de temps très court, à cet intervalle de temps. (Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre relatif aux appareils de mesure, l'emploi d'un chronographe nous permettait de faire deux mesures à deux instants très voisins). A cause de l'ordre de grandeur de u , nous avons pris pour unités la seconde et le $\frac{1}{1000}$ de milligramme. A chaque expérience, correspond, dans chaque tableau, une colonne verticale des valeurs du début à la fin de la dissolution. En regard de chaque valeur est un chiffre sous l'expression $\pi_T - \pi$; π_T est le poids total de gaz absorbé pendant une expérience; c'est le poids de gaz nécessaire à saturer le volume d'eau contenu dans le ballon dans les conditions de l'expérience; ce volume était toujours de 40^{cc}; π est le poids de gaz dissous dans l'eau à l'instant $T + \frac{\Delta T}{2}$ moyenne des deux instants T et $T + \Delta T$ auxquels étaient faites les deux mesures donnant u . $\pi_T - \pi$ est proportionnel à la différence entre la concentration de saturation et celle générale du gaz dans le liquide à l'instant moyen où u est mesuré. π est exprimé en $\frac{1}{1000}$ de milligramme.

p est la pression partielle du gaz en centimètres de mercure (obtenue en retranchant de la pression totale observée p_t la tension de vapeur d'eau à la température de l'expérience).

t désigne la température du thermostat.

N est le nombre de tours par minute de la poulie de notre agitateur, ou la moitié du nombre de secousses dans le même temps.

Chaque tableau contient une série d'expériences faites en faisant varier seulement un des trois facteurs suivants : agitation, pression du gaz et température. A chaque série d'expériences relatives à O² correspond une série relative à CO.

Les tableaux 1 et 2 sont relatifs à l'influence de l'agitation; 3 et 4, à l'influence de la température.

TABLEAU I.

Dissolution de O². Influence de l'agitation.

$p = 74,2$ $t = 20^{\circ},1$ $\pi_T = 1460$ $p_T = 75,9$

$\pi_T - \pi$	N = 392		N = 282		N = 184		N = 130		N = 81		N = 32	
	u	w	u	w	u	w	u	w	u	w	u	w
1280	149	155	131	133	112	107	90	89	68	70	12,5	45
960	114	117	96	100	87	80	63	67	61	53	8,8	34
650	70	78	60	67	65	54	43	45	35	36	7	23
330	37	40	34	34,3	30	28	20	23	10	18	3,5	11,6

TABLEAU II.

Dissolution de CO. Influence de l'agitation.

$p = 74,1$ $t = 20^{\circ}$ $\pi_T = 1040$

$\pi_T - \pi$	N = 385		N = 283		N = 180		N = 133		N = 85		N = 31	
	u	w	u	w	u	w	u	w	u	w	u	w
870	100	111	100	94	75	74	60	64	49	52	8	31
590	69	75	60	64	54	51	48	44	30	35	6,1	21
320	48	41	38	35	38	28	29	24	18	19	3	11,5
68	9	8,6	8,1	7,3	6,4	5,8	5,8	5	3,1	4	0,5	2,4

TABLEAU III.

Absorption de O². Influence de la pression.

$t = 20^{\circ},2$ N voisin de 280

$p = 74,2$ $\pi_T = 1460$			$p = 55,3$ $\pi_T = 1090$			$p = 40,1$ $\pi_T = 790$			$p = 25,6$ $\pi_T = 500$		
w	u	$\pi_T - \pi$	w	u	$\pi_T - \pi$	w	u	$\pi_T - \pi$	w	u	$\pi_T - \pi$
135	126	1300	100	90	970	73	87	702	46	40	442
102	116	980	76	79	730	55	59	530	34	31	330
69	73	660	51	53	490	36	37	350	22	23	210
35	41	340	26	29	250	18	19	170	10	11	100

Discussion des résultats expérimentaux.

L'étude de nos résultats nous a conduit à admettre qu'ils vérifient d'une façon satisfaisante les trois lois principales énoncées à la fin du chapitre II ; nous rappelons que ces lois sont les suivantes :

1° Toutes choses égales, la vitesse de dissolution sera proportionnelle à la différence entre la concentration de saturation du gaz et celle générale dans le liquide.

2° A la racine carrée de la vitesse d'agitation.

3° » » » du coefficient de diffusion.

Pour permettre la comparaison des valeurs trouvées expérimentalement et de celles calculées dans l'hypothèse où les trois lois précédentes seraient vérifiées, nous avons procédé comme il suit : chaque série de valeurs de u contenues dans une colonne verticale d'un tableau a été mesuré, comme nous l'avons déjà dit, pendant une même expérience ; en regard de chaque valeur de u nous avons inscrit un chiffre sous la lettre w ; ces chiffres sont calculés par la formule (1) vérifiant les trois lois précédentes :

$$\text{vitesse } w = M(\pi_T - \pi)(1 + 0,025 t) \times N^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

1^{re} Loi. — Le terme $\pi_T - \pi$ est proportionnel, comme nous l'avons déjà dit à la différence de la concentration de saturation et de celle générale du gaz dans le liquide.

2^{me} Loi. — Comme dans les conditions de nos expériences, on ne pouvait exprimer d'une façon précise l'état cinétique du liquide, nous avons introduit dans la formule le nombre de tours d'agitateur par minute. Elle s'applique pour des valeurs de N un peu inférieures à 80 mais plus du tout pour N voisin de 30, la valeur de la vitesse calculée pour $N = 30$ étant bien plus grande que celle observée. Il faut admettre que la formule (1) ne s'ap-

plique qu'aux valeurs de N supérieures à une limite un peu inférieure à 80.

3^{me} Loi. — M représente dans la formule (1) le produit du coefficient de diffusion par une constante arbitraire. Si M est la valeur de ce produit pour O et M_1 pour CO , la 3^{me} loi exige que l'on ait :

$$\frac{M}{M_1} = \sqrt{\frac{K}{K_1}}$$

K étant le coefficient de diffusion dans l'eau de O^2 et K_1 de CO . Or d'après Exner (24) les coefficients de diffusion de divers gaz dans l'eau sont inversement proportionnels aux racines carrées de densités ; si D est la densité de O^2 et D_1 celle de CO , on aura :

$$\frac{M}{M_1} = \left(\frac{D_1}{D} \right)^{\frac{1}{2}} = 0,966$$

M a été pris arbitrairement $= 41,3 \times 10^{-4}$ pour O^2 ; il s'ensuit que :

$$M_1 = 42,8 \times 10^{-4} \quad \text{pour } CO$$

C'est au moyen de cette valeur de M_1 que nous avons calculé les valeurs de w relatives à CO .

Tableaux 1 et 2. — On voit, en comparant les valeurs expérimentales u et théoriques w , que les lois 1, 2 et 3 sont vérifiées approximativement ; cependant pour $N = 32$ les valeurs de w et u ne sont pas concordantes ; cela provient sans doute, comme nous l'avons déjà dit, de ce que les phénomènes de convection sont trop faibles pour que la 2^{me} loi s'applique.

Tableaux 3 et 4. — La formule (1) contient le terme π_T proportionnel à la pression du gaz au-dessus du liquide ; il s'ensuit que les vitesses de dissolution *initiales*, lorsque le liquide est entièrement vide de gaz, et π nul, seront proportionnelles aux pressions du gaz au-dessus du liquide.

Tableaux 5 et 6. — Ces tableaux sont relatifs à l'influence de la température. L'étude de nos résultats expérimentaux nous a conduit à introduire dans la formule (1) le terme binôme $1 + 0,025t$ relatif à la température, le coefficient 0,025 étant purement empirique.

Une variation de température a pour effet, toutes choses égales, de modifier, d'une part, les coefficients de diffusion, d'autre part, le coefficient de frottement interne de l'eau et par suite, les phénomènes de convection. La valeur de M dans la formule (1) est proportionnelle, comme nous l'avons dit, à la racine carrée du coefficient de diffusion; mais nous ignorons la relation existant entre M et le coefficient de frottement interne de l'eau. Quant aux coefficients de diffusion dans l'eau de O^2 et de CO , l'étude de leurs variations avec la température n'a pas été faite à notre connaissance. Pour ces raisons, nous donnons le coefficient 0,025 comme empirique.

Conclusions.

L'étude de la vitesse de dissolution de O^2 et de CO dans l'eau nous conduit aux conclusions suivantes :

Etant donné les conditions de nos mesures, l'expérience seule pouvait décider si les lois énoncées à la fin du chapitre II s'appliquaient aux phénomènes étudiés. Mais nous avons trouvé une concordance suffisante entre les valeurs de vitesse observées et celles calculées d'après une expression de cette vitesse établie en supposant ces lois vérifiées; il semble donc que l'on puisse conclure que les 3 lois énoncées chapitre II p. s'appliquent aux vitesses de dissolution de O^2 et de CO dans l'eau; ces 3 lois sont les suivantes :

1° Toutes choses égales, la vitesse de dissolution est proportionnelle à la différence entre la concentration de saturation du gaz et celle générale dans le liquide.

2° A la racine carrée de la vitesse d'agitation, du moins tant que cette vitesse n'est pas trop faible.

3° A la racine carrée du coefficient de diffusion.

Nous terminerons ici l'étude relative à la dissolution des gaz dans l'eau et étudierons, dans le reste de ce travail, l'oxydation par O^2 libre du pyrogallol, de l'hémoglobine et du sulfate ferreux, ainsi que l'absorption CO par l'hémoglobine. Avant d'exposer nos résultats expérimentaux, nous donnerons un bref exposé de quelques théories et travaux sur les phénomènes d'oxydation.

CHAPITRE V.

Généralités sur les oxydations.

Si on étudie les diverses théories relatives aux oxydations, on se rend compte que ces théories peuvent être divisées en 2 groupes. Le premier contient les essais d'explication dans lesquels les phénomènes électriques tiennent une large part, et le second contient les hypothèses dans lesquelles l'électricité ne joue aucun rôle. Au premier groupe doit être rattachée la célèbre théorie de Schönbein, théorie de l'ozone et de l'antozone. Schönbein, (25) attribuait le pouvoir oxydant qu'on observe chez beaucoup de peroxydes à la combinaison de l'oxyde avec un oxygène particulièrement actif qu'il appelait « Sauerstoff oxylisiert. » Mais parmi les corps contenant cet oxygène actif, Schönbein fut amené à faire une distinction; une première classe de corps qu'il nomme ozonides, contient en particulier les peroxydes de métaux lourds, et les acides permanganique, chromique, vanadique, etc.; la seconde classe de corps dénommés antozonides comprend en particulier les peroxydes d' H^2 , de métaux alcalins et alcalino-terreux ainsi que certains peroxydes organiques tels que l'essence de térébenthine. Les principales différences entre les ozonides et antozonides étaient les suivantes: les ozonides donnent en pré-

sence de HCl un dégagement de Cl, mais non les antozonides ; les premiers colorent en bleu la teinture de gayac, et cette teinture ainsi colorée en bleu est décolorée par les seconds ; les antozonides, sous l'action des acides minéraux, donnent H^2O^2 , ce que ne font pas les ozonides. Schönbein fut ainsi amené à supposer qu'il y a 2 espèces d'oxygène actif, l'une électropositive et l'autre électronégative ; le premier reçut le nom d'antozone et le second celui d'ozone. Cette théorie se rapproche de celles de Brodie (26) et surtout de Clausius (27) ; ce dernier suppose que la molécule d'un gaz est formée de 2 atomes, l'un positif et l'autre négatif ; dans certains cas une dissociation partielle de la molécule peut se produire, et les atomes chargés se combiner avec l'oxygène lui-même (ozone = oxygène + atome négatif) ; avec l'eau (eau oxygénée = eau + atome positif) ou avec d'autres corps. Ainsi s'expliquerait le rôle de l'électricité capable de donner dans certaines conditions naissance à de l'ozone à partir de l'oxygène gazeux ou à de l'oxygène par électrolyse.

Cette théorie dualiste suppose implicitement que chaque fois qu'un atome négatif sera mis en liberté, il en sera de même d'un atome positif. Schönbein arriva à une conclusion analogue et montra que souvent la formation d'ozone est accompagnée de celle d'eau oxygénée, par exemple P en présence d'air humide, ou électrolyse de l'eau. Dans d'autres cas où l'on ne peut déceler l'ozone, bien que l'on observe la formation d'eau oxygénée, telle que l'oxydation lente de métaux dans l'air humide, la raison en est que l'ozone s'est combiné avec le métal.

Non seulement Schönbein admettait l'existence de l'antozone, mais il fut amené à supposer l'existence d'une 3^{me} modification allotropique de l'oxigène que Löwenthal (28) prétendit obtenir en agitant dans l'oxygène des solutions de permanganate de K et d'autres substances. De même Meissner crut obtenir cette 3^{me} modification qu'il appela « Atmizon » mais reconnut ultérieurement son erreur.

D'ailleurs l'existence même de l'antozone admise par plusieurs chimistes, fut mise en doute par beaucoup d'autres; la classification des peroxydes en ozonides et antozonides fut également attaquée, comme ne correspondant en somme à rien de réel. D'abord cet antozone hypothétique n'avait jamais été isolé; puis Babo (29) en électrisant l'oxygène vit que l'on obtenait toujours de l'ozone, soit en employant l'électricité $+$, soit la $-$. De même Hoffmann (30) remarqua que dans l'électrolyse de l'eau acidulée, la quantité d'eau oxygénée est d'autant plus grande que la solution est plus acide, tandis que la production d'ozone est maximum pour une certaine concentration d'acide. De même la théorie des ozonides et antozonides fut combattue par Berthelot, Houzeau, Weltzien; certaines réactions caractéristiques des ozonides purent être obtenues dans les conditions convenables avec des antozonides et inversement. Ainsi Brodie montra que le peroxyde de Ba (antozonide) donne du chlore en présence de HCl bouillant. Weltzien trouva en outre dans ces conditions qu'il y a production d'ozone. Il fut montré par Engler et Nasse que l'eau oxygénée (antozonide) donne du Cl en présence de HCl, dans les conditions de concentration convenable. Toutes ces critiques amenèrent à abandonner la théorie de Schönbein.

D'autres théories ayant pour but une explication électrique des phénomènes d'oxydation furent faites par différents auteurs; nous mentionnerons celle de Richarz (31) qui admet que les atomes ne sont fixés dans une molécule que par leurs charges électriques; chaque atome contient un nombre de charges distinctes égales à celui de ses valences, et est fixé à la molécule d'une façon d'autant plus stable que cet atome contient plus de charges-valence d'un seul signe; ce signe étant celui de l'électricité pour laquelle cet atome est supposé avoir une affinité particulière.

Ainsi la molécule O^2 serait formée de 2 atomes O dont l'un porterait 2 charges-valences $+$ et l'autre 2 $-$; un corps tel

que le bioxyde de Mn (ozonide de Schönbein) contient 2 atomes portant chacun 2 charges —; le schéma est le suivant :



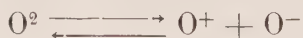
Par contre, les corps tels que H_2O^2 ou BaO^2 contiennent un atome possédant 2 charges-valences positive et négative, le schéma représentatif étant le suivant :



D'une façon générale, tous les antozonides de Schönbein seraient constitués de façon analogue; mais l'ozone lui-même serait formé par la combinaison de O^2 avec l'atome actif ou instable. Il n'existerait pas de corps correspondant à l'antozone.

Cette théorie, comme on le voit, se rapproche assez de celle de Clausius dont nous avons précédemment parlé, quoique moins simple. D'une façon générale, les nombreuses théories qui ont supposé que les forces qui maintiennent les atomes dans une molécule sont uniquement électrostatiques nous paraissent avoir un caractère en quelque sorte incomplet; toute la chimie du carbone paraît indiquer que des forces d'un caractère non polaire interviennent dans les liaisons chimiques.

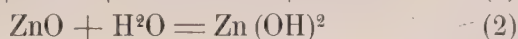
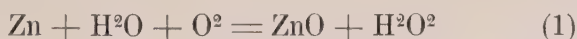
Citons enfin une théorie de Van't Hoff (32) d'après laquelle l'état actif de l'oxygène serait dû à ce que la molécule O^2 est capable de donner 2 ions O^+ et O^- même à la température ordinaire suivant le schéma :



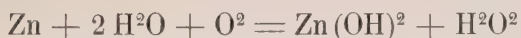
Des conséquences relatives aux vitesses d'oxydation de cette théorie furent vérifiées par Ewan. Cependant, il convient d'être prudent quant aux déductions qu'on peut tirer des mesures de vitesse de réaction, étant donné qu'une réaction se passe rarement ainsi que l'exprime nos équations chimiques, mais qu'il y a en réalité formation de corps intermédiaires, de sorte qu'en général on ne sait pas bien ce que l'on mesure.

D'autres théories ayant un caractère électrique furent exposées par Helmholtz, Elster et Geitel et d'autres auteurs.

A présent, nous dirons quelques mots des théories non électriques; ces théories sont celles des réactions intermédiaires. Traube (33) fait jouer à l'eau un rôle important dans les oxydations à température ordinaire; il admet qu'aucun corps ne peut réagir à température ordinaire sur O^2 sec; dans ses derniers travaux il admet cependant qu'exceptionnellement il peut en être ainsi; mais comme ces cas particuliers ne rentrent pas dans sa théorie, il ne peut en donner une explication satisfaisante. D'après Traube, la formation de H^2O^2 est générale dans les oxydations; voici quelles équations il donne relativement à l'oxydation du Zn :



ou encore :



D'après les schémas de l'auteur, l'oxygène fixé sur le métal ne provient pas de O^2 , mais de l'eau; H^2O^2 est formée parce que 2 H de l'eau se portent sur O^2 dissous et l'oxygène de l'eau ainsi mis en liberté se fixe sur le métal. On voit que cette théorie repose essentiellement sur cette hypothèse que dans les oxydations, la molécule de O^2 n'est pas décomposée en atomes. Cette hypothèse est admise par beaucoup de chimistes, mais le schéma de Traube a été abandonné, il semble résulter des travaux de Bach, Bodlander, Engler, Manchot, etc., que la molécule O^2 se fixe généralement tout entière sur les corps pour former un peroxyde; tel est le premier processus d'une oxydation; ceci n'est pas seulement une vue de l'esprit, étant donné que, dans beaucoup de cas, il a été possible d'isoler de tels peroxydes capables de céder facilement leur oxygène. En outre, la présence de l'eau n'est nullement indispensable pour la for-

mation de tels corps ainsi qu'Engler et Weissberg l'ont montré dans une série de recherches (34) relatives à l'essence de térébenthine et à la triéthylphosphine. Une fois ce peroxyde formé, il pourra se produire une quantité de processus différents; on a même observé tous les processus possibles, du moins dans le cas où on a en présence 2 corps que nous appellerons A et B, et l'oxygène O². Le premier processus sera dans tous les cas :



Dans certains cas, le second sera :



Si un corps B oxydable est présent, on pourra avoir :

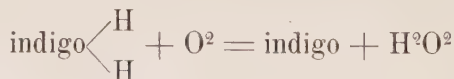


ou encore :



Le processus (1) (2) sera le plus simple; il correspond à la formation directe d'un oxyde.

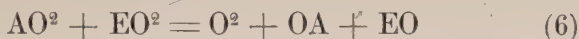
La formation du peroxyde qui précède toute oxydation peut se produire parfois autrement que par addition de O² à une molécule; il peut y avoir addition de O² à H² faiblement lié dans une molécule. Autrement dit, A dans la formule (1) pourra représenter un groupe H² faiblement fixé à une molécule; c'est ce qui aurait lieu, d'après Engler, pour les autoxydateurs suivants : benzaldéhyde, hydrure de Pd, hydroxylamine, phénols, etc. Par exemple, voici quelle réaction aurait lieu dans le cas de l'indigo :



Le processus (3) correspond à ce qu'on appelle *l'induction chimique*; si le corps B est lui-même un oxyde CO, il prendra la forme :



Enfin, si B est un peroxyde de la forme EO^2 , le processus suivant aura lieu fréquemment :



Le processus (4) est particulièrement intéressant, parce qu'il permet la catalyse, étant donné que si on combine (1) et (4), on voit que A se trouve régénéré à la fin de la réaction. Il y a lieu de se demander si toutes les fois que l'on observe dans une oxydation une action catalytique, celle-ci ne doit pas se ramener aux 2 réactions successives précédentes. Un exemple bien étudié par Job (35) est l'oxydation du glucose en présence de carbonate céréux-potassique. Le cérium donne, en effet, des sels céréux, cérriques et percériques; les sels cérriques ne sont pas oxydables à l'air; si l'on met un sel céréux A en présence d'arsénite de K, les processus (1) et (3) se produisent et on a seulement induction chimique; mais le glucose réduit le sel percérique à l'état de sel céréux, de façon que le système (1) et (4) est réalisé et qu'ainsi une véritable action catalytique est observée.

La réaction (6) a été fréquemment observée; elle se produit, par exemple, dans l'action du permanganate sur H^2O^2 .

D'une façon générale, la théorie de l'autoxydation est complètement d'accord avec la règle des réactions successives d'Ostwald; cette règle est, comme on le sait, la suivante: lorsqu'une réaction chimique a lieu, il ne se produit pas du tout d'abord les corps les plus stables que l'on puisse prévoir, mais ceux qui sont formés avec la variation minima d'énergie libre; ainsi par exemple, en oxydant de l'alcool, on n'obtiendra pas d'abord de l'acide acétique, mais de l'aldéhyde, bien que ce corps soit bien plus facilement oxydable que l'alcool. Souvent, bien entendu, ces corps intermédiaires ne peuvent être décelés que difficilement, par suite de leur instabilité; malgré cela, il est permis de supposer, par analogie avec le grand nombre de

cas étudiés, qu'il n'est peut-être pas une seule réaction qui se passe ainsi que l'indiquent nos équations chimiques habituelles indiquant seulement les systèmes initial et final.

Il est à remarquer qu'Ostwald explique par des réactions successives la formation de l'ozone par l'action de O^2 sur P. D'après lui, il se forme d'abord une combinaison P_mO_{2n} , puis la réaction suivante a lieu, qui permet la formation de O^3 endothermique :



La théorie des réactions intermédiaires, souvent invoquée pour *expliquer* les phénomènes catalytiques, en particulier l'action des catalyseurs d'oxydation et, en fait, il nous semble que l'on explique aussi peu de chose ; en effet, on démontre ou on suppose qu'il ne se passe pas, en réalité, une réaction A *apparente*, mais une série de réactions A, A₂..... dont les unes doivent être considérées comme instantanées, les autres non ; dans certains cas, on réussit même à isoler des produits intermédiaires. Mais il nous semble que la question qui se pose est : pourquoi une réaction A se fait-elle avec une certaine vitesse ? D'ailleurs les schémas que l'on fait sont souvent bien hypothétiques.

Cependant il est hors de doute que, dans beaucoup de catalyses, il y ait réellement formation de produits intermédiaires ; peut-être le fait est-il absolument général. En tous cas, cette circonstance complique beaucoup l'étude des phénomènes cinétiques, étant donné que lorsqu'on mesure une vitesse de réaction, on ne sait guère de quelle réaction.

Au sujet des vitesses de réaction, nous parlerons de quelques travaux relatifs aux vitesses d'oxydation par O^2 libre ¹. Un corps

¹ A ce propos, nous ferons remarquer que si on étudie des vitesses d'oxydation et en particulier des catalyseurs d'oxydation (le phénomène chimique étant lent), il faut agiter vivement le liquide dans l'oxygène ou l'air, de façon que ce liquide soit pratiquement constamment saturé *et que l'on soit ainsi dans des conditions*

intéressant à étudier à ce point de vue, est le sulfite de Na qui montre une extraordinaire sensibilité à la catalyse négative.

De premières recherches furent faites par Bigelow (36), qui faisait passer un courant d'air rapide dans une solution $\frac{N}{200}$ de SO^3Na^2 . Il étudia l'action ralentissante de 25 corps organiques; la réaction était rapide en l'absence de corps organiques; en 2 minutes environ, la moitié de sulfite était oxydée; on pouvait déjà obtenir un ralentissement de moitié par addition de mannite $\frac{N}{16 \times 10^4}$. L'alcool et la glycérine avaient également une action ralentissante. Nous pensons que du moins en l'absence de matière organique, il n'est pas certain que Bigelow ait mesuré une vitesse de réaction ayant pratiquement lieu en milieu homogène; en d'autres termes, que la réaction était trop rapide pour que la solution de sulfite ait pu être considérée comme pratiquement constamment saturée. Comme certaines matières organiques ralentissent énormément l'oxydation du sulfite, il est très probable qu'une partie de ses mesures correspond à des vitesses de réaction ayant pratiquement lieu en milieu homogène, et l'autre partie à des mesures de vitesses de diffusion et de convection.

Ces recherches furent reprises par Young (37) et étendues à SnCl^2 . Les résultats des recherches relatives à ce dernier corps furent que plusieurs corps organiques étaient des catalyseurs négatifs puissants; en particulier la mannite, l'aniline, CHAz et toute une série d'alcaloïdes, brucine, morphine et nicotine. Au contraire le Fe et le Cu accéléraient l'oxydation. L'action d'un catalysateur était quelquefois sensible à une dilution de $\frac{N}{26} 10^{-5}$.

définies de concentration de O^2 dissous. Cette nécessité a été mise en lumière par Job, qui a imaginé un dispositif particulièrement ingénieux et précis, comportant un agitateur et un manomètre enregistreur. (Job, C. R., 1906, t. 142, p. 1403).

Titoff (38) a repris ces expériences; sa méthode consistait à mélanger une solution de sulfite avec ou sans catalyseur à une solution saturée de O^2 . Cet auteur, de même que les précédents, s'est heurté à la difficulté suivante : la vitesse d'oxydation du sulfite, même purifié avec le plus grand soin, varie énormément avec la nature de l'eau employée à le dissoudre. Titoff fut ainsi amené à employer des appareils de distillation spéciaux et, malgré cela, il n'est jamais arrivé à avoir des résultats bien constants. En purifiant de l'eau *déjà distillée*, il arriva à augmenter le temps nécessaire à l'oxydation de la moitié de son sulfite dans le rapport de 12 à 1800 minutes.

Titoff remarqua en outre que Cu et Fe étaient deux catalyseurs + excessivement actifs; en particulier Cu qui a déjà une forte action accélératrice en solution 5 N. 18°.

Ces faits conduisirent ce savant à présenter l'hypothèse de Luther, d'après laquelle les phénomènes remarquables de catalyse négative proviennent de ce que les corps organiques introduits détruisent ou plutôt fixent un catalyseur + très actif, dans le cas actuel, le Cu. Luther estime que probablement dans l'eau absolument pure, l'oxydation ne se produirait pas du tout.

Cette explication ingénieuse de la catalyse négative conduit aux formules suivantes :

Soit N le catalysateur — de concentration α qui forme avec Cu^{++} de concentration β le complexe NCu de concentration γ ; on a, K étant une constante :



Si CuN est peu dissocié, γ est pratiquement constant, et α est propre à $\frac{1}{\beta}$.

D'autre part, d'après Ostwald, l'action d'un catalysateur + serait la suivante sur la vitesse u

$$u = K_1 (1 + K_2\beta)p$$

p étant le produit des concentrations des corps réagissants. Des relations précédentes, on déduit :

$$u = K_1 p \left(1 + \frac{K_2}{\alpha} \right)$$

Parmi beaucoup d'autres travaux relatifs aux vitesses d'oxydation, nous dirons quelques mots de ceux qui se rapportent aux phénomènes biologiques. L'importance des phénomènes d'oxydation en biologie a pour conséquence que cette partie de la biologie a été fort étudiée ; cependant elle est encore bien obscure. Ainsi, la façon dont s'effectuent les oxydations dans les tissus animaux est encore à peu près complètement inconnue ; car l'hémoglobine n'a probablement pas d'autre rôle que d'apporter dans l'intimité des tissus O^2 dissous dans le sang, à la tension de dissociation de l'oxyhémoglobine à la température de l'animal. En d'autres termes, l'hémoglobine sert seulement de *véhicule d'oxygène*, et son étude ne peut nous donner aucun renseignement sur le mécanisme des oxydations dans les tissus. D'une façon générale, aussi bien d'ailleurs dans les tissus végétaux qu'animaux, on peut admettre que les oxydations se font par différents mécanismes :

1° Les oxydases. Ce sont des corps capables de fixer directement O^2 libre sur un corps oxydable. Dans la théorie de l'autoxydation, ce mécanisme correspondrait au processus (1) (4) voir p. 76).

2° Les peroxydes. Ce sont des corps formés par addition de O^2 libre à une substance et capables de produire des phénomènes d'induction chimique, ce qui correspond aux processus (1) (2) et (1) (3) ; souvent la réaction (2) ou (3) ne peut se faire directement. Il y a nécessité d'un corps intermédiaire appelé peroxydase. Si nous désignons par PO ce corps, au lieu de la réaction (3), nous aurons les réactions successives :



Dans ce dernier cas, on voit que lorsque AO^2 a livré O faiblement fixé, il est devenu incapable de fixer O^2 libre ; en d'autres termes son action est limitée, et si les corps du genre A jouent un rôle important en biologie, il faut donc que leur synthèse se produise constamment dans les organismes. Il y a lieu de supposer que ce sont les corps désaturés, possédant des liaisons éthyléniques ou acétyléniques qui sont les plus aptes à former des peroxydes.

Parmi les oxydases étudiées, celles qui provoquent ou accélèrent l'oxydation des polyphénols ont été l'objet d'un grand nombre de travaux. Le savant japonais Yoshida (39) ayant trouvé un ferment oxydant particulièrement actif dans le suc de l'arbre à laque, cette laccase fut étudiée par G. Bertrand, dont les travaux mirent en évidence le rôle important du Mn dans ce phénomène d'oxydation. En enlevant le Mn de cette laccase, on obtient un résidu inactif vis-à-vis de l'hydroquinone, mais reprenant ses propriétés premières, si on ajoute à ce résidu inactif du Mn en quantité suffisante.

De nouveaux progrès à cette question furent apportés par les travaux de Oppenheimer, Trillat, Dony Hénault (40), Hans Euler et Y Bolin (41). De tous ces travaux, il semble résulter que les laccases ne sont autres que des mélanges de sels organiques complexes de Mn. Euler en a donné une double démonstration analytique et synthétique : d'abord en combinant un mélange de sels de Mn plus actif à poids égal que la laccase étudiée (*Medicago sativa*) et ensuite en retrouvant dans l'analyse de cette laccase quelques-uns des acides donnant les sels de Mn les plus actifs.

Une quantité d'acides organiques donnent des sels de Mn actifs ; tels sont par exemple les acides tartrique, citrique, malique, mucique, etc.

Dans un travail sur les oxydases, Wolff (42) a étudié en particulier l'action d'un catalysateur colloïdal synthétique sur

l'oxydation de l'hydroquinone et du pyrogallol par H^2O^2 . En effet, à la température ordinaire, le système H^2O^2 -hydroquinone ne réagit pas sensiblement. En présence d'une trace de ferrocyanure de Fe colloïdal, les deux corps précédents donnent de la quinhydrone et de la purpurogalline.

CHAPITRE VI.

Etude relative au pyrogallate de K.

Nous exposerons dans ce chapitre nos résultats relatifs à la vitesse d'absorption de O^2 par une solution de pyrogallate de K. Différents auteurs ont étudié cette réaction, en particulier Berthelot (43), Lepetit (44) et Weyl et Zeitler (45). Ces derniers auteurs prétendent que le pyrogallate de K absorbe des quantités de gaz assez variables suivant la concentration en KOH. Mais, à partir d'une concentration en KOH égale à une molécule pour une de pyrogallol, Berthelot n'a plus observé de variation dans le poids de O^2 absorbé par une molécule de pyrogallol, et nos observations à ce sujet concordent avec celles de Berthelot. D'ailleurs la méthode de Weyl et Zeitler n'est pas à l'abri de toute critique.

Nous donnerons quelques-uns des résultats de Berthelot.

Cet auteur a observé que à partir d'une concentration de 1 molécule de KOH pour 1 de pyrogallol, chaque molécule de pyrogallol absorbe environ 3 atomes O. En outre, il a fait quelques expériences sommaires sur la vitesse de réaction, en se bornant d'ailleurs à noter qu'au bout de quelques minutes le gaz était presque totalement absorbé. Enfin, Berthelot a fait l'étude difficile des produits d'oxydation et suppose que ceux-ci se composent en majeure partie de corps contenant 16 ou 20 atomes de C, formés avec production de CO^2 et d'eau. par la conden-

sation de plusieurs molécules de pyrogallol et de O^2 . Plusieurs de ces corps ont d'ailleurs été isolés par ce savant.

Nous citerons encore les travaux de Harries (46) qui a étudié, en particulier, l'oxydation du pyrogallol en présence de baryte; cet auteur suppose que le premier processus qui se produit, est la séparation de H lié faiblement au pyrogallol et la fixation de 2 H sur O^2 libre.

Mais, au point de vue où nous nous plaçons, la nature de la réaction chimique qui se produit n'a pas une très grande importance, puisque cette réaction est excessivement rapide, et que les mesures de vitesse de réaction ne portent pas sur un phénomène chimique, ainsi que nous allons le montrer.

Nous avons d'abord étudié des solutions de pyrogallol $\frac{1}{100}$ normales, la concentration de KOH étant $\frac{3}{100}$ normale ce qui suffisait pour saturer les 3 fonctions phénols. Afin d'éviter la carbonatation de la potasse, celle-ci a été préparée au moyen de l'amalgame de K sous une couche d'huile de vaseline. Les tableaux 7, 8 et 9 donnent quelques résultats relatifs à l'influence de la pression, du gaz au-dessus du liquide, de la température et de l'agitation.

La vitesse de réaction est mesurée comme dans le cas de la dissolution sans combinaison chimique, par le poids de O^2 absorbé dans l'unité de temps. En outre, les notations et les unités sont les mêmes que pour les tableaux 1 à 6. Une notation nouvelle est π_A ; le poids total de gaz absorbé π_T comprend, en effet, celui disparu chimiquement, et celui dissous physiquement; π_A représente le poids de gaz combiné chimiquement. L'eau dans laquelle le pyrogallate de K était dissous, était préalablement purgée de gaz, par ébullition dans le vide.

Le volume de la solution était de 40 cc.

Voici les résultats obtenus :

TABLEAU VII.

Absorption de O² par le pyrogallate de K. Influence de la pression.
N voisin de 280.

$t = 20^{\circ}$		$\pi_A = 18500$							
$\pi_T - \pi$	$p = 74,1$ $\pi_T = 20000$		$p = 50,2$ $\pi_T = 19500$		$p = 24,8$ $\pi_T = 19000$		$p = 10$ $\pi_T = 18700$		
	u	w	u	w	u	w	u	w	
5×10^2	40	41	34	38	26	30	17	20	
10	75	69	55	60	40	44	24	28	
20	110	105	86	89	58	62	41	41	
40	147	154	120	126	95	90	61	65	
60	175	184	144	152	102	112	86	85	
80	208	215	180	179	137	136	100	108	
100	231	240	215	205	150	160	128	132	
130	279	278	250	240	195	194	170	164	
160	306	313	284	272	234	227	203	197	
180	329	338	303	298	261	250	225	220	

TABLEAU VIII.

Absorption de O² par le pyrogallate de K. Influence
de la température.

N voisin de 280

$\pi_A = 18500$

$\pi_T - \pi$	$\pi_T = 20500$		$\pi_T = 20100$		$\pi_T = 19800$		$\pi_T = 19600$		
	$p = 72,3$		$p = 72$		$p = 72,1$		$p = 72$		
	$t = 5$		$t = 15,1$		$t = 25$		$t = 35,2$		
	u	w	u	w	u	w	u	w	
5×10^2	31	33	36	38	45	43	44	47	
10	62	58	64	65	66	71	67	75	
20	85	93	91	100	99	110	113	114	
40	124	137	153	145	147	156	163	160	
60	171	166	163	178	183	189	191	195	
80	200	192	192	205	198	220	233	226	
100	232	214	246	230	250	248	260	258	
130	244	245	272	265	278	286	290	300	
160	280	274	310	299	305	324	321	344	
180	306	292	315	320	335	350	356	371	

TABLEAU IX.

Absorption de O_2 par le pyrogallate de K. Influence de l'agitation.

$$t = 19,9 \quad \pi_A = 18500 \quad \pi_T = 20000 \quad p = 74,1$$

$\pi_T - \pi$	N = 387		N = 281		N = 182		N = 131		N = 83		N = 30		
	u	w	u	w	u	w	u	w	u	w	u	w	w_1
5×10^{-2}	44	48	41	41	37	33	26	28	18	22	3,6	13,6	3,8
10	76	81	73	69	59	55	49	47	34	37	6	23	6,4
20	115	123	109	105	90	84	75	72	53	57	8,4	35	9,8
40	170	180	159	154	115	124	97	106	76	83	16	51	14
60	200	215	192	184	136	148	112	126	100	99	19	61	17
80	245	251	230	215	160	172	135	147	105	116	19	71	20
100	269	280	245	240	200	192	160	164	121	130	20	79	22
130	305	325	275	278	200	223	190	190	139	150	23	92	26
160	348	365	320	313	234	251	230	214	162	169	26	103	29
190	378	409	361	350	266	280	237	240	190	189	33	116	33

Nous allons étudier quelles lois on peut tirer des résultats précédents. Considérons la première réaction du tableau 7, par exemple; on voit que la vitesse varie de 110 à 339, $\pi_T - \pi$ variant de 2000 à 19000 et pendant cette partie de la réaction Δu est sensiblement proportionnel à $\Delta \pi$; puis à partir de $\pi_T - \pi < 2000$ la vitesse de réaction diminue brusquement. Ceci peut s'interpréter de la façon suivante.

Comparons cette réaction avec la première du tableau 3 du chapitre IV, qui se produit sensiblement dans les mêmes conditions d'agitation, de température et de pression. Nous voyons que la vitesse *initiale* w de dissolution purement physique, vitesse correspondant à une concentration nulle en oxygène dans l'eau et obtenue en faisant $\pi = 0$ dans la formule (1) du chapitre IV, vaut 152, la différence $\pi_T - \pi$, ou π_T étant de 1460. Si on compare cette valeur à celle 110 correspondant à $\pi_T - \pi = 2000$ de la première réaction du tableau 7, on voit que les

deux vitesses sont peu différentes. Ce qui précède nous amène à supposer que pendant presque toute la réaction, la concentration générale du liquide en O^2 est sensiblement nulle à cause de la grande vitesse de la réaction chimique; mais à la fin de celle-ci, la concentration du pyrogallol devenant presque nulle, il n'en est plus ainsi et la vitesse d'absorption dépend principalement de la différence de la concentration de saturation de O^2 , et de celle générale de ce gaz dans le liquide. Au contraire, pendant presque toute la réaction à partir du début, la vitesse de réaction dépendra surtout de la concentration du pyrogallate, celui-ci étant amené vers la surface par diffusion, et aussi par suite du renouvellement fréquent de cette surface.

Cette conception paraît justifiée par ce fait que si on calcule par la formule (1) du chapitre IV les vitesses initiales (pour $\pi = 0$) de dissolution de O^2 dans 40 cc. d'eau dans les mêmes conditions de température, de pression et d'agitation que les expériences du tableau 7, on voit que ces vitesses sont analogues à celles obtenues en prenant dans le tableau 7 des valeurs de $\pi_T - \pi$ voisines du poids de O^2 nécessaire pour saturer 40 cc. d'eau dans les conditions de température et de pression correspondantes.

Par suite, nous avons été amené à représenter la marche de la réaction avec combinaison chimique par la somme de 2 fonctions; l'une variant très rapidement avec $\pi_T - \pi$ et devenant à peu près constante dès que $\pi_T - \pi$ atteint une certaine valeur; la valeur de cette constante étant égale à la vitesse initiale de dissolution physique dans les mêmes conditions; la seconde étant le produit de $\pi_T - \pi$ par une constante empirique. Nous avons choisi pour la vitesse de réaction w l'expression suivante :

$$w = N^{\frac{1}{2}} (1 + 0,025 t) \left[\frac{M\pi_B}{1 + \frac{F\pi_B}{\pi_T - \pi}} + R(\pi_T - \pi) \right] \quad (\alpha)$$

Dans cette formule π_B indique le poids de O^2 nécessaire pour saturer 40 cc. d'eau dans les conditions de température et de pression de l'expérience, M est la même constante que dans la formule (1) du chapitre IV soit $41,3 \times 10^{-4}$. On vérifie que l'on peut représenter avec une approximation suffisante l'action de la température et de l'agitation par les mêmes termes que dans cette formule (1). On voit que pour des valeurs croissantes de $\pi_T - \pi$, w devient rapidement proportionnel, sensiblement, à $M\pi_B + R (\pi_T - \pi)$, en appelant R une constante arbitraire.

La formule (α) contient une autre constante F qui est reliée à M et à R. En effet, considérons le rapport $\frac{\Delta u}{\Delta \pi}$; ce rapport semble tendre à la fin de la réaction pour $\pi = \pi_T$ vers une limite qu'on peut évaluer approximativement, et on remarque que cette limite est analogue à la dérivée $\frac{dw}{d\pi}$ de la formule (1) du chapitre IV prise dans les mêmes conditions de température et d'agitation. Par suite, on est amené à établir entre M, R et F la relation :

$$F = \frac{M}{M - R}$$

En prenant pour R la valeur arbitraire $4,4 \times 10^{-4}$, on obtient $F = 1,12$.

Si on étudie les tableaux 7, 8, 9, on observe les faits suivants:

Tableau 7. — Si on considère à différentes pressions des vitesses correspondant à la même valeur de $\pi_T - \pi$, on remarque que ces vitesses croissent beaucoup moins rapidement que les pressions et d'autant moins que $\pi_T - \pi$ est plus grand. Ainsi la pression du gaz au-dessus du liquide variant de 1 à 7,4, la vitesse varie seulement de 24 à 75 pour $\pi_T - \pi = 1000$, c'est-à-dire dans le rapport de 1 à 3,1, et de 225 à 329 pour $\pi_T - \pi = 18000$, c'est-à-dire dans le rapport de 1 à 1,46. Ceci s'explique dans notre hypothèse parce que, pour une concentra-

tion suffisante du pyrogallol, la vitesse dépend principalement de la concentration de ce corps, et que l'influence de la concentration de saturation de O^2 devient de plus en plus faible. Ceci est à rapprocher des expériences relatives aux systèmes solides liquides dans lesquelles on remarque que les vitesses de dissolution de diverses bases peu solubles dans la même solution acide de concentration déterminée, ne sont pas sensiblement différentes, toutes choses égales.

Tableau 8. — L'influence de la température est très faible surtout vers la fin de la réaction, ce que nous attribuons à la diminution de solubilité de O^2 . On voit même à plusieurs endroits les valeurs de u plus grandes à t qu'à $t + 10$ pour une même valeur de $\pi_T - \pi$. Par exemple pour $\pi_T - \pi = 40$, nous voyons à 15° , $u = 153$ et à 25° $u = 147$. Dans ce cas, la somme des valeurs absolues des erreurs fortuites sur les 2 vitesses considérées excède la variation provenant de la température.

Tableau 9. — On voit que la loi de la puissance $\frac{1}{2}$ de la vitesse d'agitation est assez bien vérifiée jusqu'à N un peu inférieur à 80. Comme nous l'avons déjà dit dans le cas de la vitesse de dissolution sans réaction, lorsque l'agitation est faible, les phénomènes de convection qui se produisent sont insuffisants pour que la loi précédente soit applicable. D'ailleurs, l'allure de la réaction n'est pas modifiée pour $N = 30$; la formule (α) représente d'une façon satisfaisante la marche de la réaction, à condition de multiplier w par une constante convenable $= 0,28$; les valeurs ainsi obtenues sont désignées par w_1 dans le tableau 9. A présent nous exposerons quelques résultats relatifs à l'influence de la concentration en KOH , résultats condensés dans le tableau 10, dans ce tableau la lettre S indique le nombre de molécules KOH par litre; le tableau 11 suivant est relatif à des concentrations en pyrogallol $\frac{1}{10}$ et $\frac{1}{20}$ normales, c'est-à-dire 10 et 5

fois plus grandes que celle utilisée dans les expériences exposées dans les tableaux 7 et 9.

TABLEAU X.

Absorption de O^2 par le pyrogallate de K.

Influence de la concentration en KOH

Concentration du pyrogallol = $\frac{1}{100}$ normale

$p = 74$

$t = 20,1$

N voisin de 280

$\pi_T - \pi$	w	$\pi_T = 3660$	$\pi_T = 7060$	$\pi_T = 14700$	$\pi_T = 20000$	$\pi_T = 20000$	$\pi_T = 20000$
		$S = \frac{1}{1000}$	$S = \frac{3}{1000}$	$S = \frac{7}{1000}$	$S = \frac{1}{400}$	$S = \frac{3}{160}$	$S = \frac{1}{10}$
		u	u	u	u	u	u
5×10^2	41	37	41	39	42	40	41
10	69	63	74	72	63	68	71
15	90	84	89	—	—	—	—
20	105	103	110	96	97	110	102
25	118	111	—	—	—	—	—
30	132	118	120	120	—	—	—
35	142	136	—	—	—	—	—
40	154	—	153	142	152	148	140
50	169	—	173	—	—	—	—
60	184	—	200	193	172	178	181
70	201	—	—	—	—	—	—
80	215	—	—	200	221	218	225
100	240	—	—	253	241	256	249
120	267	—	—	280	269	273	281
140	292	—	—	300	271	289	289
160	313	—	—	—	—	—	—
180	338	—	—	—	337	352	360

TABLEAU XI.

Absorption de O^2 par le pyrogallate de K.

Influence de la concentration. N voisin de 280

Pyrogallol $\frac{1}{20}$ normal

Pyrogallol $\frac{1}{10}$ normal

KOH $\frac{3}{20}$ normale

KOH $\frac{3}{10}$ normale

$p = 72,1$ $t = 15^\circ$

$p = 72,4$ $t = 15^\circ$

$\pi_T = 94100$

$\pi_T = 186600$

$\pi_T - \pi$	u	w	$\pi_T - \pi$	u	w
20×10^2	96	100	50×10^2	160	164
50	151	164	100	227	230
100	220	230	200	323	340
200	354	340	400	532	550
300	453	446	600	769	754
400	601	550	800	979	954
500	648	652	1000	1240	1160
600	739	754	1200	1500	1370
700	821	860	1400	1710	1580
800	989	954	1600	1820	1760
900	1240	1070	1800	2090	1970

Tableau 10. — En étudiant ce tableau, on voit d'abord que le volume de O^2 absorbé varie avec la concentration en KOH pour des concentrations inférieures à $\frac{1}{100}$ normales, et ensuite reste constant. Pour savoir les poids de O^2 chimiquement combinés, nous retrancherons des valeurs de π_T du tableau 10, le poids de O^2 physiquement dissous, soit 1460 ; on obtient les valeurs suivantes :

S	π_A
$\frac{1}{1000}$	2200
$\frac{3}{1000}$	5600
$\frac{7}{1000}$	13240
$\frac{1}{100}$	18540
$\frac{3}{100}$	18540
$\frac{1}{10}$	18540

On voit donc que les poids de gaz absorbés sont à peu près proportionnels à la concentration en potasse jusqu'à $S = \frac{1}{100}$.

En outre, le poids de O^2 absorbé par une molécule de pyrogallol pour $S > \frac{1}{100}$ sera :

$$25 \times 1854 \times 10^{-3} = 46$$

Ce poids est très voisin de O^3 ; et ce résultat est tout à fait conforme aux expériences de Berthelot.

Si on étudie maintenant le tableau 10 en comparant les valeurs de u correspondant à une même valeur de $\pi_T - \pi$, on remarque que ces valeurs sont peu différentes, en d'autres termes, que la formule (α) peut convenir sans modification quelle que soit la concentration en potasse.

Ce fait permet de supposer que quelque faible que ce soit la concentration en KOH, la réaction chimique est très rapide, avec formation de composés contenant un atome K pour 6 atomes C.

Tableau 11. — Dans les tableaux 7 à 9, le poids de O^2 physi-

quement dissous π_B est du même ordre de grandeur que celui chimiquement combiné π_A ; ainsi dans le tableau 7 :

$$\frac{\pi_A}{\pi_B} = 0,079$$

Dans les 2 expériences exposées dans le tableau 11, ce rapport est beaucoup plus faible ; ses valeurs sont 0,017 et 0,0087. Cependant on voit que, même dans ce cas, la concordance des résultats expérimentaux avec ceux calculés par la formule (α) est assez bonne. Or, si dans cette formule π_B est suffisamment petit par rapport à $\pi_T - \pi$, w devient sensiblement proportionnel à $\pi_T - \pi$.

Si on suppose, sans faire d'ailleurs aucune hypothèse sur la nature des réactions qui se produisent, que les poids d'oxygène et de pyrogallol combinés sont proportionnels, on voit que pour des valeurs suffisamment grandes de $\pi_T - \pi$ par rapport à π_B , la vitesse de réaction sera proportionnelle à la concentration du pyrogallol. On retrouve ici une loi générale des systèmes hétérogènes.

Avant de terminer ce chapitre, nous parlerons de quelques expériences que nous avons faites en faisant varier le volume du liquide, toutes les autres conditions restant les mêmes. Si la surface de séparation des phases gaz-liquide pouvait être considérée comme constante, il s'ensuivrait que la vitesse serait indépendante du volume liquide, celui-ci variant du moins dans de larges limites. Dans le cas actuel, on ne peut admettre cette constante de la surface de séparation ; cependant la vitesse, loin d'être proportionnelle au volume liquide comme cela aurait lieu, si on mesurait une vitesse de réaction en milieu homogène, est à peu près indépendante du volume liquide.

Voici, par exemple, 2 expériences faites dans des conditions à peu près semblables, les volumes liquides V étant 20^{cc} et 40^{cc}.

TABLEAU XII.

Absorption de O^2 par le pyrogallate de K. Influence du volume
liquide. N voisin de 280

$$\pi_A = 18500 \quad \text{Pyrogallol} \quad \frac{1}{100} \text{ normal} \quad S = \frac{3}{100}$$

$\pi_T - \pi$	w	$\pi_T = 19800$	$\pi_T = 9910$
		$V = 46^{cc}$	$V = 40^{cc}$
		$p = 72$	$p = 72,3$
		$t = 25,2$	$t = 25,1$
		u	u
5×10^2	43	47	39
10	71	64	65
20	110	120	103
40	156	133	138
60	189	172	172
80	220	231	208
100	248	259	—
130	286	300	—
160	324	313	—
180	350	329	—

On voit dans ce tableau que les écarts entre les 2 valeurs de u correspondant à une même valeur de $\pi_T - \pi$ sont de l'ordre des erreurs fortuites. Comme nous l'avons déjà dit, avec le dispositif employé par nous, le liquide en mouvement glissait en couche mince sur la surface du ballon, et il est probable que la surface de séparation des phases gaz-liquide était peu différente de la surface interne de ce ballon et peu modifiée quand on faisait varier le volume du liquide.

Conclusions.

L'étude de la vitesse d'oxydation du pyrogallate de K nous conduit aux conclusions suivantes :

1° La combinaison chimique est pratiquement instantanée; la vitesse d'oxydation mesurée dépend uniquement de phénomènes de diffusion et convection;

2° Les vitesses croissent, toutes choses égales, moins rapidement que les pressions de O^2 au-dessus du liquide; plus la concentration du pyrogallate est grande, plus la vitesse tend à devenir indépendante de la pression du gaz;

3° L'influence de la température est très faible, surtout vers la fin de la réaction. Il y a tout lieu de supposer que, d'une part, une élévation de température augmente les coefficients de diffusion et diminue la viscosité du liquide, ce qui accélère la vitesse de réaction et que, d'autre part, cette élévation de température diminue la solubilité de O^2 , ce qui ralentit la réaction. Ces 2 actions opposées ont pour conséquence un très faible coefficient de température;

4° La vitesse de réaction croît comme la puissance $1/2$ de la vitesse d'agitation, du moins quand cette agitation n'est pas trop faible;

5° Le poids de gaz absorbé varie avec la concentration en KOH lorsque celle-ci, exprimée en molécules, est inférieure à celle du pyrogallol. Lorsque la concentration moléculaire de KOH est supérieure à celle du pyrogallol, le poids de O^2 absorbé est indépendant de la concentration en KOH. En tous cas, la combinaison chimique est pratiquement instantanée;

6° La vitesse est sensiblement proportionnelle à la concentration en pyrogallate, si celle-ci est assez grande; plus exactement, le poids total de O^2 , qu'une solution de pyrogallate peut absorber à saturation, étant la somme d'un poids chimiquement combiné et d'un poids physiquement dissous, le second devra être petit par rapport au premier pour que la loi précédente soit vérifiée.

Lorsqu'il n'en est pas ainsi, les valeurs des vitesses observées concordent suffisamment avec celles calculées au moyen de la

formule (α). La vitesse calculée est proportionnelle dès que la concentration du pyrogallol est notable, à une expression binôme dont l'un des termes est sensiblement constant et l'autre sensiblement proportionnel à la concentration du pyrogallate; par suite, excepté pour les valeurs excessivement faibles de cette concentration, la vitesse est dans une relation linéaire avec cette concentration, au moins très approximativement.

CHAPITRE VII.

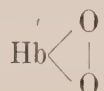
Vitesse d'absorption de O^2 et de CO par l'hémoglobine.

L'étude de la vitesse d'oxydation de l'hémoglobine présente un intérêt particulier, soit que l'on se place au point de vue physiologique ou au point de vue physico-chimique. Au point de vue biologique, il était intéressant d'étudier l'action sur cette vitesse de la température, de la pression de O^2 , ou encore de la réaction du milieu; la comparaison des sangs de différents animaux méritait également d'être faite; au point de vue physico-chimique, nous nous trouvons en présence de l'oxydation d'un colloïde, la réaction étant réversible. Sur la nature de cette réaction, il faut avouer que, malgré d'innombrables travaux relatifs à la constitution chimique de l'hémoglobine (travaux parmi lesquels il convient de citer ceux récents de Marcklewski (47) sur l'intéressante analogie entre l'hémoglobine et la chlorophylle), on n'a que des idées tout à fait vagues sur le mécanisme de la fixation de l'oxygène. On n'est même pas certain qu'il s'agisse d'une oxydation proprement dite et il n'est pas absurde de supposer qu'il y a seulement adsorption du gaz par le colloïde, hypothèse soutenue récemment par Wolfgang Ostwald.

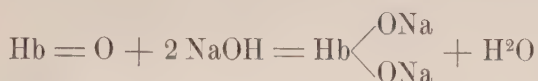
D'après Häfner (48), le phénomène qu'il suppose de nature

chimique est complexe. Une partie de l'oxygène fixé sert à oxyder d'autres molécules organiques que l'hémoglobine ; il y a même lieu, d'après cet auteur, de supposer qu'une petite quantité de O^2 se fixe sur l'hémoglobine de façon irréversible.

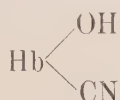
Hüfner a cherché à rattacher l'oxydation de l'hémoglobine à l'autoxydation. Il suppose que la molécule d'oxyhémoglobine est de la forme :



et la méthémoglobine de la forme $\text{Hb} = \text{O}$ stable ; la solution neutre ou faiblement acide est brune ; celle alcaline est rouge et il se produirait la réaction :



Ces hypothèses sont rendues probables, d'après Hüfner, par ce fait que l'hémoglobine et l'oxyhémoglobine donnent la même cyanhémoglobine de formule :



en fixant seulement CN ainsi qu'il résulte des travaux de V. Zeynek (49).

D'autres auteurs ont pensé que le fer joue un rôle important relativement aux propriétés particulières de l'hémoglobine. A ce sujet, nous citerons les travaux de Spitzer ; cet auteur, en partant de ce fait que l'hémoglobine contient du fer, a été conduit à rechercher si d'autres substances de l'organisme contenant du fer n'auraient pas une action oxydante : l'action étudiée était celle signalée par Jacquet : l'alcool benzylique ou l'aldéhyde salicylique qui s'oxydent lentement à l'air, s'oxydent rapidement en présence de certains extraits de tissus ; or, Spitzer a montré

que les seules substances actives étaient les nucléoprotéïdes contenant du Fe, tandis que les albuminoïdes proprement dites, qui n'en contiennent pas, étaient inactives.

On sait que l'oxyhémoglobine est une substance dissociable. Parmi les recherches relatives à cette dissociation, nous citerons celles de Hüfner (50) qui a étudié en particulier les tensions de dissociation de l'oxyhémoglobine en solution, en fonction de la température; les solutions saturées de O² étaient agitées dans une atmosphère limitée d'azote et d'oxygène en quantité croissante; on déterminait la pression partielle de O² pour laquelle une solution cessait d'abandonner des quantités appréciables de gaz. Voici quelques valeurs des tensions de dissociation à diverses températures :

Températures.	Pressions de O ² .
15	2 cm. Hg.
34	6,2
39	7,5

Hüfner a fait aussi une étude complète de la quantité relative d'hémoglobine oxydée par O² sous différentes pressions; la formule d'équilibre qu'il donne est la suivante :

$$u = Ku_1u_2$$

u concentration de l'oxyhémoglobine.

u » l'hémoglobine.

u_2 » O² dissous à saturation.

La série de chiffres suivante donnera une idée de la marche de la dissociation; l'hémoglobine étudiée est celle de bœuf en solution à 14 p. 100 :

Pressions de O ² en cm. Hg.	Quantités p. 100 d'oxyhémoglob.
0,0	0,0
0,1	29,3
0,5	67,5
1,0	80,6
2,5	91,2

La constante de la formule d'équilibre dépend de la concentration de la matière colorante ; ainsi une solution à 14 p. 100 à 35° et sous 5 cm. Hg. de O², contient 4,6 p. 100 d'hémoglobine ; une solution à 4 p. 100 de matière colorante dans les mêmes conditions 6,45 p. 100 d'hémoglobine.

Il ne semble pas que, toutes choses égales, le poids de O² absorbé par gramme d'hémoglobine soit constant. Hüfner obtient des chiffres dont les écarts extrêmes sont de 16 p. 100 pour l'hémoglobine de chien et de 34 p. 100 pour celle de cheval (max. = 221^{cc} — minim. = 145^{cc} à 0° et sous 76, pour 100 gr. de matière colorante).

L.-G. de St-Martin signale des variations considérables du pouvoir absorbant de l'hémoglobine.

D'après les derniers résultats de Hüfner, 1 gr. de matière colorante fixe entre 1^{cc},3 et 1^{cc},4 de CO. Le pouvoir absorbant est le même pour O² et CO, opinion soutenue par Cl. Bernard, contestée par Cherbuliez (51) et vérifiée par des mesures précises de St-Martin (52).

En général, les chiffres obtenus concordent assez avec l'hypothèse qu'à un atome Fe correspondent 2 atomes O, conduisant à admettre qu'un gramme d'hémoglobine fixe 1^{cc},34 de gaz à 0° et sous 76 (en prenant 0,336 pour 100 pour la teneur en Fe de l'hémoglobine).

Préparation de l'hémoglobine.

Le sang était recueilli aseptiquement et défibriné par agitation avec des perles de verre, filtré sur coton de verre et les globules, obtenus par décantation, lavés par centrifugation 3 fois à l'eau physiologique, puis portés à la glacière.

Toutes ces opérations étaient faites aseptiquement avec des récipients flambés et de l'eau physiologique stérile.

Les méthodes employées par les différents auteurs pour la réduction de l'oxyhémoglobine, sont :

1° L'emploi de l'hydrogène naissant:

2° de sels de métaux à plusieurs états d'oxydation, en liqueur neutre ou un peu alcaline (sulfates stanneux ou ferreux);

3° de certains réducteurs, tels que le sulfure de NH_4 , l'hydrosulfite de Na, l'hydrazine (Hüfner);

4° de poudres métalliques (Fe, Zn); nous avons essayé sans succès l'aluminium;

5° l'emploi du vide ou d'un gaz inerte (à cause de la tension de dissociation de O^2).

Nous avons fait de premiers essais avec des poudres métalliques, dont l'action en liqueur neutre est faible et l'hydrosulfite de soude qui réduit instantanément et complètement l'hémoglobine; mais nous n'avons pas trouvé de moyen d'éliminer l'excès de ce dernier réducteur sans altérer l'hémoglobine. Nous avons finalement employé l'hydrogène; les globules, mis en suspension dans l'eau physiologique, ou la solution d'oxyhémoglobine, étaient dans un ballon à très long col (à cause de la mousse); le bouchon de ce ballon était traversé par 2 tubes ayant chacun un robinet, dont l'un descendait jusqu'au fond du ballon qui était plongé dans un bain-marie à $35-37^\circ$; on faisait d'abord le vide dans ce ballon, puis passer un courant de H^2 sous une pression de $10-15^{\text{cc}}$ Hg. Après 45 minutes, le ballon était rempli de H^2 à la pression atmosphérique et isolé en fermant les 2 robinets A et B (fig. 6).

La réduction terminée, nous introduisons, à l'abri de l'air, dans le ballon D où devait s'effectuer la réaction (c'est le ballon dont nous avons parlé plusieurs fois dans le chapitre III) un volume déterminé, généralement 40^{cc} du liquide réduit. Pour cela, nous avons employé une burette dont la figure 6 fera facilement comprendre l'emploi; le vide était d'abord fait dans le ballon D et la burette E, le robinet B fermé, puis on fermait le robinet et on remplissait la burette en ouvrant B; ensuite, B était fermé et

on faisait écouler dans le ballon D le volume convenable de liquide en ouvrant les robinets M et N.

2 mesures relatives à la concentration de l'hémoglobine étaient faites sur chaque échantillon de sang; un dosage colorimétrique au moyen d'un verre coloré taré à partir d'une solution d'oxyhémoglobine cristallisée; un dosage de Fe par la méthode de Neumann (53); 6 grammes de globules deséchés étaient minéralisés par un mélange azoto-sulfurique; le Fe précipité à l'état de phosphate de Fe-Zn-NH^4 ; le précipité dissous dans HCl était employé à mettre l'iode en liberté d'une solution de KI et l'iode était titré par l'hyposulfite.

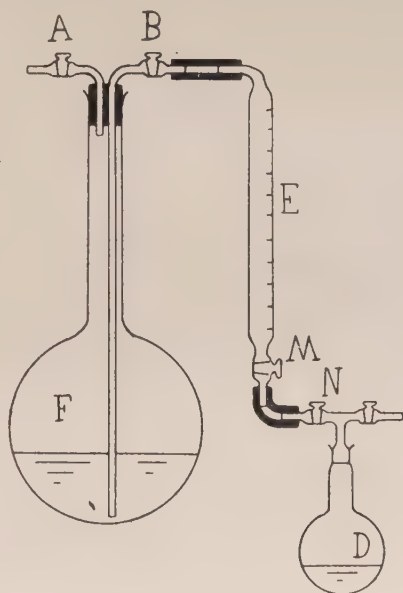


Fig. 6.

Résultats obtenus.

Nous avons étudié la vitesse d'absorption de O^2 et de CO par l'hémoglobine. Nous exposerons d'abord, sous forme de tableaux, une série de résultats relatifs aux globules de cheval non laqués, en suspension dans l'eau physiologique. Les notations sont exactement les mêmes que dans les tableaux 1 à 12. Le volume liquide V était toujours de 40 cc., excepté dans les expériences exposées dans les tableaux 13 et 14. Enfin, sauf dans les tableaux 19 et 20 relatifs à l'influence de l'agitation, N était toujours très voisin de 300. A cet effet, l'hémoglobine étant intro-

duite dans le ballon où devait s'effectuer la réaction et le montage complètement effectué, on mettait quelque temps l'agitateur en mouvement et réglait le rhéostat de la dynamo avant d'introduire le gaz dans le ballon. N variait très peu pendant la courte durée d'une réaction.

Dosage de l'hémoglobine. — Comme le dosage du Fe prend un certain temps, et que nous voulions faire nos expériences le plus rapidement possible après le prélèvement de sang, le dosage de Fe était fait une fois les expériences terminées; mais le dosage colorimétrique était fait avant les expériences et permettait d'ajouter à la purée de globules obtenue par centrifugation le volume d'eau physiologique ou d'autre liquide convenable pour amener l'hémoglobine à avoir dans les différentes expériences à peu près la même concentration. C'est cette concentration exprimée par le poids en grammes d'hémoglobine dans 100 cc. de liquide, que nous désignons, dans les tableaux, par la lettre γ .

Voici les résultats obtenus :

TABLEAU XIII.

Absorption de O^2 par l'hémoglobine. Influence du volume liquide.
N voisin de 280. Globules non laqués. $\gamma = 10,3$

$\pi_T - \pi$	w	$\pi_T = 8100$	$\pi_T = 5000$
		V = 40 ^{cc} $p = 50$ $t = 49,9$	V = 20 ^{cc} $p = 48,8$ $t = 49,9$
		u	u
5×10^2	37	34	38
10	59	62	54
20	86	80	78
30	103	110	97
40	117	112	108
50	131	128	—
60	144	149	—
70	151	150	—

TABLEAU XIV.

Absorption de CO par l'hémoglobine. Influence du volume liquide.
N voisin de 280. Globules non laqués. $\gamma = 9,3$

$\pi_T - \pi$	w	$\pi_T = 6800$	$\pi_T = 3700$
		$V = 40^{cc}$ $p = 50,1$ $t = 20$	$V = 20^{cc}$ $p = 50,3$ $t = 20,2$
		u	u
5×10^2	35	32	33
10	52	58	54
20	72	73	68
30	88	90	81
40	99	90	—
50	111	110	—
60	124	114	—
70	132	—	—

TABLEAU XV.

Absorption de O² par l'hémoglobine. Influence de la pression de O².
N voisin de 280 $t = 19,9$ globules non laqués $\gamma = 10,3$

$\pi_T - \pi$	$p = 73,8$ $\pi_T = 8600$		$p = 48,8$ $\pi_T = 8200$		$p = 25,1$ $\pi_T = 7800$		$p = 10,2$ $\pi_T = 7200$	
	u	w	u	w	u	w	u	w
5×10^2	41	41	40	37	28	29	16	19
10	70	67	55	59	43	42	22	25
20	110	102	85	86	65	59	35	37
30	121	126	93	103	72	70	46	46
40	134	145	118	117	89	81	60	55
50	164	159	115	131	97	91	60	65
60	164	174	148	144	100	102	73	75
70	179	187	149	151	113	110	90	83
80	205	200	160	158	—	—	—	—

TABLEAU XVI.

Absorption de CO par l'hémoglobine. Influence de la pression de CO.

N voisin de 280 $t = 20$ Globules non laqués $\gamma = 10,1$

$\pi_T - \pi$	$p = 74,2$		$p = 50,3$		$p = 24,9$		$p = 9,8$	
	$\pi_T = 8200$		$\pi_T = 7600$		$\pi_T = 7500$		$\pi_T = 7300$	
	u	w	u	w	u	w	u	w
5×10^2	42	39	31	35	25	26	14	16
10	60	62	50	52	41	37	19	22
20	83	89	73	72	55	50	33	32
30	100	108	93	88	55	61	49	42
40	115	122	104	99	69	71	55	51
50	142	136	105	111	89	81	59	60
60	153	149	118	124	97	92	76	70
70	155	159	126	132	100	99	85	78

TABLEAU XVII.

Absorption de O² par l'hémoglobine. Influence de la température.

p voisin de 50 N voisin de 280

Globules non laqués $\gamma = 10,8$

$\pi_T - \pi$	$t = 0,2$		$t = 10$		$t = 19,9$		$t = 30$		$t = 39,8$	
	$\pi_T = 9600$		$\pi_T = 9200$		$\pi_T = 9000$		$\pi_T = 8800$		$\pi_T = 8700$	
	u	w	u	w	u	w	u	w	u	w
5×10^2	25	28	30	33	40	37	37	40	40	44
10	49	46	50	52	54	59	66	61	72	66
20	73	69	72	78	78	86	86	87	100	90
30	80	87	99	94	112	103	100	107	100	112
40	100	99	99	107	130	117	125	118	116	126
50	101	109	115	120	130	131	145	133	150	142
60	124	121	126	130	140	144	140	148	170	158
70	119	128	131	138	140	151	160	156	175	170
80	130	136	150	149	165	158	186	170	190	184

TABLEAU XVIII.

Absorption de CO par l'hémoglobine. Influence de la température.
 p voisin de 50 N voisin de 280
 Globules non laqués $\gamma = 10,3$

$\pi_T - \pi$	$t = 0$		$t = 9,8$		$t = 20$		$t = 30,1$		$t = 39,8$	
	$\pi_T = 7800$		$\pi_T = 7500$		$\pi_T = 7200$		$\pi_T = 7200$		$\pi_T = 7000$	
	u	w	u	w	u	w	u	w	u	w
5×10^2	27	24	30	32	38	35	40	38	44	40
10	41	36	44	48	50	52	49	54	63	59
20	60	59	70	67	66	72	70	74	86	80
30	74	72	90	82	80	88	88	90	100	97
40	84	90	92	90	110	99	100	101	120	110
50	92	90	99	100	115	111	103	114	120	124
60	100	92	105	111	115	124	121	128	150	138
70	108	110	115	120	130	132	125	136	160	151

TABLEAU XIX.

Absorption de O₂ par l'hémoglobine. Influence de l'agitation.
 p voisin de 50 $t = 20,1$
 π_T voisin de 7400. Globules non laqués. $\gamma = 9,1$

$\pi_T - \pi$	N = 397		N = 282		N = 195		N = 140		N = 88		N = 28	
	u	w	u	w	u	w	u	w	u	w	u	w
5×10^2	42	44	35	37	34	31	23	26	23	21	3	11,8
10	63	70	63	59	52	49	47	41	37	33	6,2	18,8
20	93	101	94	86	79	72	55	60	52	48	9,1	27
30	130	122	100	103	93	86	71	72	54	58	9,8	33
40	130	138	129	117	100	97	88	82	63	65	10,3	37
50	152	154	143	131	100	109	88	92	78	73	12,1	42
60	166	170	143	144	110	120	110	101	79	80	13,1	46
70	165	178	150	151	110	126	112	106	80	85	16	48

TABLEAU XX.

Absorption de CO par l'hémoglobine. > Influence de l'agitation
 p voisin de 50 $t = 20,2$
 π_T voisin de 7200. Globules non laqués. $\gamma = 10,7$

$\pi_T - \pi$	N = 377		N = 281		N = 185		N = 128		N = 78		N = 35	
	u	w	u	w	u	w	u	w	u	w	u	w
5×10^2	35	41	32	35	30	28	25	23	17	19	4,1	12,2
10	63	60	47	52	40	42	39	35	26	28	5,1	18,2
20	77	83	70	72	59	58	49	48	35	38	8,3	25
30	100	102	81	88	78	71	64	59	44	47	9,1	31
40	116	115	102	99	87	80	62	66	49	52	11,3	35
50	118	129	120	111	100	90	72	74	60	59	12,8	39
60	120	144	120	124	101	100	81	83	60	66	12,8	43
70	136	152	125	132	110	107	81	88	64	70	13	46

Tableaux 13 et 14. — La comparaison de ces tableaux avec le tableau 12 du chapitre VI montre une analogie remarquable. On voit d'abord que l'absorption de O² et de CO par l'hémoglobine présente une grande similitude avec l'absorption de O² par le pyrogallate de K. On remarque en particulier que dans les tableaux 13 et 14, la valeur de u est sensiblement la même pour une même valeur de $\pi_T - \pi$ que le volume soit de 20 ou de 40 cc., ce qui est caractéristique d'une réaction en milieu hétérogène. Mais l'analogie avec les résultats relatifs au pyrogallate est non seulement d'ordre qualitatif, mais d'ordre quantitatif. En effet, les expériences du tableau 12 sont faites dans d'autres conditions de température et de pression que celles des tableaux 13 et 14. Mais si nous étudions la réaction du tableau 7 pour laquelle $p = 50,2$ et $t = 20$, on remarque que les valeurs de u comparées à celles du tableau 13, sont presque les mêmes pour une même valeur de $\pi_T - \pi$, et que les écarts entre deux valeurs de u correspondantes, sont de l'ordre

des erreurs fortuites. Les résultats du tableau 14 donnent, toutes choses égales, des valeurs plus faibles pour u .

Il semble donc que l'on puisse supposer que la combinaison de l'hémoglobine avec O^2 et CO ait lieu avec une très grande rapidité et par suite, que pendant presque toute la réaction, la concentration générale du liquide en O^2 ou CO est sensiblement nulle; cependant, à la fin de la réaction, lorsque la concentration de l'oxyhémoglobine dans le liquide est très voisine de sa valeur correspondante à l'équilibre de dissociation, la concentration du gaz dans le liquide croît rapidement jusqu'à la saturation.

Ainsi, nous avons été amené à appliquer à la dissolution de O^2 ou de CO dans des solutions d'hémoglobine, la formule (α) du chapitre VI et ce sont les valeurs de w calculées par cette formule qui figurent dans les tableaux 12 à 22. Il nous a paru que la constante 0,025, relative à la température, pouvait être conservée. La constante M est caractéristique du gaz absorbé et donnée par la formule (1) du chapitre IV. Elle est de $41,3 \times 10^{-4}$ pour O^2 et de $42,8 \times 10^{-4}$ pour CO. Nous avons pris pour R la valeur arbitraire $3,6 \times 10^{-4}$.

Comme on a :

$$F = \frac{M}{M - R}$$

On en tire $F = 1,1$ pour O^2 et $F_1 = 1,09$ pour CO.

En résumé, la formule sera pour O^2 :

$$w = N^{\frac{1}{2}} (1 + 0,025 t) \left[\frac{41,3 \times 10^{-4} \times \pi_B}{1 + \frac{1,1 \times \pi_B}{\pi_T - \pi}} + 3,6 \times 10^{-4} (\pi_T - \pi) \right] \quad (1)$$

et pour CO :

$$w_1 = N^{\frac{1}{2}} (1 + 0,025 t) \left[\frac{42,8 \times 10^{-4} \times \pi_B}{1 + \frac{1,09 \times \pi_B}{\pi_T - \pi}} + 3,6 \times 10^{-4} (\pi_T - \pi) \right] \quad (2)$$

Tous les cas possibles étant envisagés.

Tableaux 15 et 16. — On remarque que la vitesse croît bien moins rapidement que la pression; par exemple, dans le tableau 15, p variant de 10,2 à 73,8, u pour $\pi_T - \pi = 70$ croît de 90 à 179 seulement, c'est-à-dire environ du simple au double.

En effet, dans notre hypothèse, à mesure que π_T croît par rapport à π_B , la concentration de saturation du gaz joue un rôle de moins en moins important et la vitesse d'absorption dépend principalement de la concentration de l'hémoglobine.

Tableaux 17 et 18. — On voit que l'influence de la température est très faible, ce qui provient, d'après nous, de la diminution de solubilité des gaz étudiés à des températures croissantes. On voit même que cette influence est si faible que pour un écart de 10° , étant donné la comparabilité médiocre de 2 expériences faites dans les mêmes conditions, on peut difficilement voir une différence appréciable entre les valeurs de u correspondantes, toutes choses égales. Nous avons donc étudié un grand intervalle de 0 à 40° ; les expériences à 0° étaient faites au moyen d'un thermostat plus petit que celui employé d'ordinaire et contenant seulement une quinzaine de litres. L'eau de ce thermostat était portée à 0° , en y ajoutant une quantité convenable d'un mélange réfrigérant glace-sel.

Tableaux 19 et 20. — Ces tableaux présentent une analogie complète avec le tableau 9 relatif au pyrogallol. On remarque une assez bonne concordance entre w et u jusqu'à une valeur

de N un peu inférieure à 80, mais, plus du tout pour N voisin de 30.

Nous attribuons ce fait à ce que $N = 30$ les phénomènes de convection sont trop faibles. En résumé les formules (1) et (2) donnent des résultats assez satisfaisants.

On peut cependant objecter que l'on ne connaît pas la valeur de solubilité de O^2 et de CO dans des solutions d'hémoglobine, et que rien ne prouve que cette solubilité soit la même que dans l'eau. Par suite, il ne serait pas légitime d'introduire dans les formules (1) et (2) le terme π_B calculé d'après les solubilités dans l'eau distillée.

A ce sujet, nous connaissons les recherches de Geffcken (54) et de Findlay (55). Geffcken étudia la dissolution de O^2 et de CO dans les solutions colloïdales de $Fe(OH)^3$ et des As^2S^3 concentrés; il n'a observé aucune variation appréciable de solubilité. Cependant CO^2 était de 10 p. 100 plus soluble dans $Fe(OH)^3$ ce que l'auteur attribue justement au caractère acide de CO^2 .

Findlay trouva que la solubilité de CO^2 était notablement modifiée par la présence de divers colloïdes organiques ou non. Dans les expériences relatives à la dextrine, à l'amidon et au glycogène, on observait une diminution de solubilité qui pour une solution à 20 p. 100 de dextrine, était de 11 p. 100 et de 8 p. 100 pour une solution à 10 p. 100.

Etant donné notre ignorance au sujet de la quantité de O^2 ou de CO physiquement dissous dans une solution d'oxy ou de carboxyhémoglobine saturée de gaz et étant donné que l'on ne voit guère le moyen d'effectuer des mesures à ce sujet, nous admettrons implicitement, en employant les formules (1) et (2) que la valeur réelle de π_B est peu différente de celle calculée d'après la solubilité du gaz dans l'eau distillée. D'ailleurs, une variation de quelques centièmes sur π_B modifie très peu la valeur de W et d'autant moins que $\pi_T - \pi$ est plus grand.

Cette digression terminée, nous ferons quelques remarques

générales, relativement à nos résultats. Comme nous l'avons dit, nous avons été amené à conclure que la vitesse de combinaison chimique ou d'absorption de O^2 ou de CO par l'hémoglobine a lieu très rapidement, même à la plus basse température possible; par suite, les mesures effectuées sont relatives à des vitesses de diffusion et de convection. Par suite, le problème est très simplifié; mais en même temps disparaît la possibilité d'étudier une oxydation en milieu microhétérogène, la solution colloïdale étant pratiquement constamment saturée de gaz; cette étude intéressante aurait été possible si on avait observé une absorption bien plus lente des gaz. Nous n'avons réussi par aucun moyen à ralentir la réaction; l'abaissement de la température était certainement la meilleure méthode; quant à l'emploi de catalyseurs négatifs, il était des plus délicats eu égard à l'instabilité de l'hémoglobine en solution.

En dehors des expériences exposées dans les tableaux précédents, nous en avons fait une quantité d'autres relatives aux globules laqués, le laquage était obtenu en ajoutant à la purée de globules obtenus par centrifugation un égal volume d'eau distillée.

D'autres expériences furent faites avec l'hémoglobine cristallisée que nous avons préparée nous-même, suivant la méthode de Zinoffski et Jaquet, qui consiste à additionner la solution d'hémoglobine d'éther-alcool et à la faire cristalliser à basse température au moyen d'un réfrigérant glace-sel. La méthode de réduction de l'hémoglobine dissoute était la même que dans le cas des globules en suspension dans l'eau physiologique. Des expériences furent faites également sur le sang total, et d'autres en vue de chercher si une réaction acide ou alcaline modifiait la marche de la réaction.

Nous donnons dans le tableau 21 une série de résultats faits dans les mêmes conditions de pression, de température, d'agitation et de concentration.

TABLEAU XXI.
Absorption de O² par l'hémoglobine de cheval.

$\gamma = 40,6$ Hémoglobine cristallisée.									
neutre	alkaline	+ KOH	acide	+ SO ₄ H ²	$\gamma = 40,4$		40,4	40,4	$\pi_T - \pi$
	normale 100	normale 50	normal 100	normal 50	sang total	globules laqués	globules laqués	globules non laqués	
$t = 20,4$	20,4	20,4	49,9	49,9	20	20,2	20,2	20,2	
$p = 30,3$	50	49,8	50	50,2	49,9	50,1	50,1	50,2	
$\pi_T = 9000$	9200	9400	8800	8700	9100	8900	8900	8200	
u	u	u	u	u	u	u	u	u	
35	34	40	36	38	41	36	39	37	5×10^2
57	64	58	64	62	54	60	54	59	10
79	92	80	91	90	86	84	80	86	20
100	92	105	92	110	104	97	93	103	30
111	123	125	113	112	109	120	105	117	40
123	129	137	122	140	126	126	121	131	50
142	143	138	142	142	137	147	133	144	60
146	145	150	160	150	153	146	144	151	70
146	169	170	164	150	153	170	145	158	80

Comme on le voit, que l'on emploie de l'hémoglobine cristallisée, des globules laqués ou non, le sang total ou privé de son sérum, l'absorption de O^2 a lieu sensiblement de la même façon. Ceci est tout à fait conforme à l'hypothèse que l'on mesure uniquement des vitesses de diffusion et convection.

Nous espérons que peut-être une réaction acide ou alcaline ralentirait la vitesse de combinaison chimique. Les quantités de KOH et SO^4H^2 ajoutées étaient telles que la solution d'hémoglobine contient par litre $\frac{1}{100}$ ou $\frac{1}{50}$ de molécule. Nous n'avons pas dépassé ces concentrations de peur d'altérer complètement l'hémoglobine.

Non seulement l'état physique, l'alcalinité ou l'acidité du liquide contenant l'hémoglobine ne paraissent avoir aucune influence appréciable sur l'absorption de O^2 , mais les hémoglobines de différents vertébrés à sang chaud se sont comportées tout à fait de la même façon; nous donnons dans le tableau 22 une série de résultats obtenus dans des conditions comparables.

TABLEAU XXII.

Absorption de O^2 par l'hémoglobine. Globules non laqués.
 Comparaison des hémoglobines de différentes espèces
 Hémogl. de cheval $\gamma = 9,5$
 mouton 11,1
 porc 9,6
 chien 9,8

cheval	mouton	porc	chien		
$t = 20$	$t = 20$	$t = 20,1$	$t = 20,1$		
$p = 49,8$	$p = 50,2$	$p = 50$	$p = 50$		
$\pi_T = 8300$	$\pi_T = 9200$	$\pi_T = 8100$	$\pi_T = 8900$		
u	u	u	u	w	$\pi_T - \pi$
34	37	33	41	37	5×10^2
61	57	63	56	59	10
80	89	93	81	86	20
110	115	110	97	103	30
115	118	110	100	117	40
138	124	129	140	131	50
139	137	130	140	144	60
144	140	160	147	151	70
163	155	170	161	158	80

D'autres expériences comparatives faites à différentes pressions et températures ont confirmé ce fait que les hémoglobines des différentes espèces étudiées se comportent absolument de la même façon, toutes choses égales.

Conclusions.

Nous résumerons en quelques mots les principaux résultats obtenus dans nos recherches sur l'hémoglobine de la façon suivante :

1° La combinaison chimique ou le phénomène d'adsorption qui fixe O^2 ou CO sur hémoglobine, a lieu très rapidement. Par suite, la vitesse de dissolution de ces gaz dans un liquide contenant de l'hémoglobine dépend uniquement de phénomènes de diffusion et de convection.

Cette vitesse n'est pas modifiée, toutes choses égales, que l'on opère sur le sang total, ou les globules en suspension dans l'eau physiologique, ou l'hémoglobine en solution ; elle est encore la même quel que soit le vertébré à sang chaud dont cette hémoglobine provient.

2° La vitesse d'absorption, toutes choses égales, n'est pas proportionnelle à la pression du gaz, mais varie bien moins rapidement ; en d'autres termes, la variation relative de vitesse est bien inférieure à la variation relative de pression correspondante ; l'influence de la pression du gaz sur la vitesse est d'autant plus faible que la concentration de l'hémoglobine est plus grande.

3° L'influence de la température est très faible, au point que pour la mettre en évidence, étant donné l'ordre de grandeur des écarts fortuits, il faut étudier des différences de température peu inférieures à une trentaine de degrés.

4° Lorsque le liquide contenant l'hémoglobine est en mouvement par rapport à l'atmosphère gazeuse, on pourra en général trouver un paramètre dont dépendent les phénomènes de convec-

tion, et tel que la vitesse d'absorption croîtra comme la racine carrée de ce paramètre.

CHAPITRE VIII.

Oxydation des sels ferreux.

Après l'étude exposée dans les précédents chapitres de systèmes gaz-liquides dans lesquels les combinaisons chimiques sont très rapides, nous avons fait des recherches relatives aux systèmes dans lesquels ces combinaisons sont relativement lentes. On sait que dans ce cas les mesures de vitesse d'absorption du gaz ne sont autres que des mesures de vitesses de combinaison chimique, la solution pouvant être considérée comme pratiquement constamment saturée. On reconnaîtra que cette hypothèse est justifiée aux trois conditions suivantes :

1° Toutes choses égales, les vitesses de réaction seront très sensiblement proportionnelles aux volumes liquides.

2° Indépendantes dans de larges limites de l'agitation.

3° Pour reconnaître sûrement que l'on mesure une vitesse de réaction en milieu homogène, on fera la comparaison suivante : On se placera dans des conditions déterminées de pression gazeuse, température, agitation, etc., et on mesurera d'une part le temps Δt nécessaire à saturer presque complètement un volume V de solvant d'un certain poids π_B de gaz, le solvant étant naturellement supposé vide de gaz au début de l'intervalle de temps Δt ; d'autre part, on mesurera le temps $\Delta_t t$ nécessaire pour la disparition par combinaison chimique du même poids π_B dans le volume V de la solution du corps capable de réagir avec le gaz. et si Δt est petit par rapport à $\Delta_t t$ on aura tout lieu de supposer que l'on mesure un phénomène chimique. On aura soin d'ailleurs de faire la mesure de $\Delta_t t$ après qu'un certain intervalle notablement $> \Delta t$ s'est écoulé depuis le début de la dissolution avec

combinaison chimique ; au début de cette dissolution, il y a eu en effet un certain intervalle de temps nécessaire pour que la solution se sature pratiquement de gaz.

Cette condition renferme une hypothèse implicite ; on suppose que, si la réaction chimique n'avait pas lieu, la présence du corps considéré ne modifierait pas l'ordre de grandeur du temps nécessaire à saturer presque complètement la solution de gaz.

Ainsi, faisant abstraction de la réaction chimique, on doit se demander quelle peut être l'influence d'un corps dissous sur le processus de dissolution purement physique d'un gaz. Cette influence peut s'exercer soit sur la viscosité du liquide, soit sur la solubilité du gaz.

Etudions d'abord cette dernière influence. Pour cela, reprenons l'équation (1) du chapitre IV :

$$\frac{d\pi}{dt} = K (\pi_T - \pi) \quad (1)$$

Cette équation qui règle la dissolution sans combinaison chimique, fournit l'intégrale :

$$\pi_T - \pi = \pi_T e^{-Kt} \quad \text{ou} \quad \frac{\pi_T - \pi}{\pi_T} = e^{-Kt}$$

En prenant $t = 0$ pour $\pi = 0$
ou encore

$$t = \frac{1}{K} \ln \frac{\pi_T}{\pi_T - \pi} \quad (3)$$

Par suite, si on considère la réaction comme pratiquement terminée pour un certain rapport suffisamment grand α du poids total π_T de gaz nécessaire à saturer théoriquement le liquide à la différence $\pi_T - \pi$, le temps t nécessaire dépendra uniquement de α et sera, toutes choses égales, complètement indépendant de π_T c'est-à-dire de la solubilité.

Un corps dissous peut, en outre, modifier la viscosité du liquide ; si celle-ci est diminuée, il est évident que dans tous les cas la vitesse de dissolution, toutes choses égales, ne peut être

qu'accélérée. Si la viscosité est augmentée, on peut admettre que dans les conditions de nos expériences, cette influence n'était pas telle qu'elle puisse modifier l'ordre de grandeur de l'intervalle de temps nécessaire pour saturer pratiquement la solution de gaz.

Ces préliminaires terminés, nous aborderons l'étude des sels ferreux. Un certain nombre de travaux ont été faits à ce sujet par Manchot et Wilhelms (56). Ces auteurs ont surtout cherché à rattacher l'oxydation des sels ferreux à la théorie des peroxydes ; les hypothèses sont les suivantes :

1° Dans l'oxydation par O^2 libre, il se formerait FeO^2

2° » » par l'acide chromique ou H^2O^2 , le corps Fe^2O^5 .

3° Par les hypochlorites FeO^3 .

Les sels ferriques sont peroxydés par beaucoup d'agents d'oxydation, mais bien plus lentement que les sels ferreux. En outre, Manchot fit des recherches relatives à la vitesse d'oxydation de sels organiques de fer, citrates, oxalates et tartrates ; les mesures étaient effectuées au moyen d'un appareil à écoulement.

Or, si le sulfate s'oxyde lentement, les sels organiques s'oxydent au contraire avec une grande rapidité et, dans ce cas, ainsi que nous le montrerons dans l'exposé de nos recherches relatives à l'oxalate, il y a tout lieu de supposer que les vitesses de réaction mesurées ne sont autres que des vitesses de diffusion et convection. Manchot ne paraît pas s'être préoccupé de cette question. En outre, il semble avoir agité son liquide assez lentement, ce qui fait que l'influence de l'agitation étant très grande, les résultats ne sont guère comparables. Manchot donne aux différents moments de la réaction les valeurs des constantes calculées d'après les formules des réactions mono et bimoléculaires en milieu homogène. Ces constantes n'en sont d'ailleurs pas ; dans une expérience relative à l'oxalate de Fe, nous voyons la première varier de 89 à 143 pendant la réaction, et la seconde de 6 à 21.

A propos de l'étude cinétique des sels ferreux, nous citerons encore un travail de Just (57) relatif au carbonate; l'auteur trouve que la constante de réaction varie proportionnellement à O^2 et non à $(O^2)^{\frac{1}{2}}$; il en déduit que l'oxygène intervient sous forme moléculaire et non atomique.

Recherches personnelles.

Nos premières expériences ont été relatives au sulfate ferreux que nous avons préparé nous-même au moyen de fil de clavecin et de SO^4H^2 pur. Cette étude a été faite avec le même matériel expérimental que celles relatives au pyrogallol et à l'hémoglobine. Les tableaux 23 à 27 sont relatifs à l'influence du volume liquide, de l'agitation, de la concentration en sulfate, de la pression gazeuse au-dessus du liquide et de la température; dans les tableaux 24 à 27 le volume du liquide était de 40^{cc} ; la signification des lettres p , t , N , u et V est la même que dans les tableaux 1 à 22; la lettre C indique la concentration du sulfate ferreux en molécules par litre :

TABLEAU XXIII.

Oxydation du sulfate ferreux.

Influence du volume liquide.

$C = 0,562$ $t = 32^{\circ},1$ $p = 72,3$

N voisin de 300

V	u	w
70	112×10^{-2}	116×10^{-2}
50	80	82
30	49	49
10	17	16,5

TABLEAU XXIV.

Oxydation du sulfate ferreux.

Influence de l'agitation.

$C = 0,562$ $t = 32^{\circ},1$ $p = 72,4$

$V = 40^{cc}$

N	u
46	67×10^{-2}
110	66
143	69
212	68
315	68
425	67

TABLEAU XXV.

Oxydation du sulfate ferreux. Influence de la pression de O²
C = 0,562 t = 32° V = 40^{cc}.

P	u	w
70,1	66×10^{-2}	64×10^{-2}
50,2	46	46
29,8	28	27
19,9	17	18
10,3	9,	9,4

TABLEAU XXVI.

Oxydation du sulfate ferreux. Influence de la concentration du sulfate. p = 72,5 t = 32° V = 40^{cc}.

a	C	u	w
0,91	0,123	$3,9 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-2}$
0,88	0,225	12,6	12,2
0,83	0,399	37	35
0,80	0,488	50	52
0,80	0,562	68	66
0,71	0,71	97	97
0,70	0,84	131	129
0,68	0,93	154	151
0,64	1,1	195	192
0,60	1,24	229	224

TABLEAU XXVII

Oxydation du sulfate ferreux. Influence de la température
p = 72,4 V = 40^{cc}. C = 0,562

$\frac{S}{S_0} \times \frac{273}{T}$	t	u	w
1	0,1	$3,5 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-2}$
0,8	10,2	9,1	8,7
0,73	20	26	24,5
0,58	30,1	54	56
0,46	40,1	129	120

Tableau 23. — Ce tableau donne les résultats relatifs à l'influence du volume liquide; on voit que les vitesses sont sensiblement proportionnelles aux volumes liquides; en regard des valeurs de u , nous avons mis sous la lettre w les valeurs de la vitesse calculées en supposant les vitesses proportionnelles aux volumes.

Tableau 24. — On voit dans ce tableau que les vitesses sont indépendantes de l'agitation dans une large mesure. Maintenant nous chercherons si la condition 3 est remplie pour N voisin de 300. Nous calculerons par la formule (3) le temps nécessaire pour dissoudre 40^{cc} d'eau préalablement bouillie, les $\frac{9}{10}$ du poids de O^2 nécessaire pour saturer cette eau; les conditions de température et de pression seront les mêmes que dans le tableau 24 et on prendra $N = 300$; dans ce cas, la formule (3) donne :

$$\Delta t = \frac{10^4}{1240} \ln 10 = 18,6 \text{ sec.}$$

Si, dans le cas de l'absorption par le sulfate ferreux, on calcule le temps nécessaire à absorber le poids $\pi_B = 1120$ nécessaire pour saturer 40^{cc} d'eau, on obtient (en prenant $u = 66 \times 10^{-2}$ correspondant à $c = 0,562$) :

$$\Delta t = 1700 \text{ sec.}$$

Ainsi on voit que Δt et $\Delta_1 t$ ne sont pas du même ordre de grandeur. Mais $\Delta_1 t$ est, en réalité, trop grand étant donné que la solubilité est diminuée par la présence du sulfate; au contraire, Δt est indépendant de la solubilité, ainsi que nous l'avons démontré. D'après une étude que nous exposerons plus loin et que nous avons faite à ce sujet, il y a lieu de prendre comme rapport de la solubilité dans une solution de sulfate 0,562 normale et dans l'eau, le rapport 0,8; par suite, le temps $\Delta_2 t$ nécessaire pour absorber le poids $1120 \times 0,8$ sera égal à 1360 sec. et le rapport $\frac{\Delta_2 t}{\Delta t}$ qui nous intéresse sera 73.

En somme, il semble qu'on puisse admettre que l'on mesure une vitesse de réaction chimique, les conditions 1, 2 et 3 étant suffisamment satisfaites, si la vitesse d'agitation est suffisante.

Tableau 25. — Ce tableau donne une série d'expériences relatives à différentes pressions de O^2 , p étant comme d'habitude la pression partielle; on voit que les vitesses sont très approximativement proportionnelles aux pressions; on peut en déduire que l'oxygène intervient dans la réaction sous forme moléculaire et non atomique. Les valeurs de w sont celles de la vitesse calculées dans l'hypothèse de la proportionnalité.

Tableau 26. — Si on étudie les valeurs de u de ce tableau, on voit qu'elles croissent plus rapidement que proportionnellement à C et moins rapidement que proportionnellement à C^2 . Mais nous nous sommes demandé si nous opérons dans des conditions comparables, étant donné que la solubilité de O^2 pouvait être modifiée par le sulfate; si, par suite, cette solubilité était connue en raison de C , comme la vitesse est proportionnelle à p , c'est-à-dire à la concentration de saturation de O^2 , il serait facile de rendre les expériences comparables en ramenant toutes les expériences à la même concentration de saturation.

L'étude de la solubilité de O^2 dans le sulfate peut être faite en se basant sur ce fait que, tout à fait au début de la réaction, on observe l'absorption rapide d'un petit volume de gaz inférieur à 1^{cc} . Ainsi, par exemple, pour $C = 0,562$ le volume absorbé pendant les 30 premières secondes était de $0^{cc},74$ et, pendant les 3 minutes suivantes, ce volume était de $0^{cc},1$ environ seulement. Or, nous avons vu que la solution était presque saturée de gaz après environ 20 sec., quelle que soit la solubilité. Il y a donc lieu de supposer que la solution est pratiquement saturée après 30 sec.; la vitesse d'absorption dans l'intervalle de 180 sec. suivantes soit $0^{cc},1$ en 3 min. correspond d'ailleurs à la valeur de u du tableau 26.

D'autre part, le volume nécessaire pour saturer 40^{cc} d'eau

dans les mêmes conditions est de $0^{\circ},92$; il y a donc lieu de supposer que la solubilité est diminuée dans le rapport de 92 à 74 par le sulfate. On remarque d'ailleurs que ce volume absorbé au début de la réaction est d'autant plus faible que la concentration du sulfate est plus forte. Nous avons indiqué dans le tableau 26, sous la lettre a , le rapport de la solubilité ainsi mesurée d'après le volume absorbé pendant les 30 premières secondes (la solution étant préalablement soigneusement purgée de gaz par ébullition dans le vide) à la solubilité dans l'eau distillée. On voit que ce rapport devient presque égal à 1 pour des concentrations de sulfate décimales. Maintenant, si on ramène toutes les expériences à la solubilité dans l'eau distillée en multipliant u par $\frac{1}{a}$, on remarque que les valeurs de $\frac{u}{a}$ sont sensiblement proportionnelles à C^2 . Par suite, nous avons été amené à représenter l'influence de la concentration par la fonction :

$$w = pC^2(1 - 0,354 C) 36 \times 10^{-3} \quad (4)$$

Dans l'expression (4) qui représente d'une façon satisfaisante les résultats exposés dans les tableaux 25 et 26, l'expression $a = 1 - 0,354 C$ est une fonction empirique donnant des valeurs de a en fonction de C ; c'est donc le terme de correction relatif aux variations de solubilité de O_2 dans la solution de sulfate. En outre, nous rappelons que la constante 36 est relative au volume de 40° que nous avons régulièrement employé (sauf en étudiant l'influence du volume liquide). Si on rapporte au litre, la constante sera 900.

Ce sont les valeurs de w calculées par la formule (4) qui figurent dans les tableaux 25 et 26.

Tableau 27. — Ce tableau est relatif à l'influence de la température. Mais pour rendre les expériences comparables, il y a lieu, de nouveau, de faire des corrections relatives à la solubilité, puisque celle-ci diminue rapidement quand la température

augmente ; nous avons donc rapporté toutes les expériences à la solubilité à 0°, en opérant comme nous venons de l'expliquer ; on remarque en effet une absorption rapide de gaz, très notable pendant les 30 premières secondes (ces expériences étaient faites avec le manomètre à eau) et une absorption relativement négligeable pendant les 30 secondes suivantes. Le volume absorbé à 0° par une solution 0,562 normale était de 1^{cc},2 environ. Pour ramener toutes les expériences aux conditions à 0°, il convenait donc de multiplier les valeurs de u par le rapport $\frac{S_0}{S} \times \frac{T}{273}$ en appelant S_0 et S les solubilités à 273 et T température absolue ; en effet, il est évident qu'il faut tenir compte de la variation de densité de O² provenant de la température et, par suite, le rapport $\frac{S_0}{S}$ doit être multiplié par $\frac{T}{273}$.

Les valeurs de w du tableau 27 ont été calculées en supposant que l'action de la température sur les vitesses de réaction ainsi ramenées à la concentration de saturation de O² à 273, est celle prévue par la formule d'Arrhénius (58) :

$$\ln w = -\frac{b}{T} + f$$

b et f étant des constantes, si on se place dans des conditions déterminées de concentration de O² et de SO⁴Fe, ainsi que de volume liquide. En cherchant, d'après nos résultats expérimentaux, des valeurs convenables des constantes, nous avons été amené à résumer l'influence de la température, de la pression de O² et de la concentration de SO⁴Fe par la formule :

$$w = 15,2 \times 10^{11} \times e^{-\frac{9500}{T}} pC^2 (1 - 0,354C) \times \frac{S}{S_0} \times \frac{273}{T} \quad (5)$$

Ces valeurs de w sont celles figurant dans le tableau 27. On voit que la concordance est satisfaisante avec les valeurs de u et

que l'action de la température est bien différente de celle observée dans l'étude du pyrogallate de K et de l'hémoglobine.

En résumé, les corrections de solubilité effectuées, on est amené aux conclusions suivantes :

1° L'oxydation de SO^4Fe par O^2 est monomoléculaire par rapport à O^2 .

2° Bimoléculaire par rapport à SO^4Fe .

La conclusion (1) permet de supposer, comme nous l'avons déjà dit, que l'oxygène intervient sous forme moléculaire et non atomique. La conclusion (2) autorise à faire l'hypothèse que la vitesse d'oxydation de SO^4Fe par O^2 libre ne dépend pas principalement de la partie hydrolysée, comme l'ont supposé divers auteurs. En effet, la concentration de cette partie hydrolysée pourrait être évaluée de la façon suivante : d'après les travaux de Walker (59) sur l'hydrolyse des sels à acides forts et bases faibles ; l'équilibre suivant aurait lieu :



il s'ensuit de la formule (6) que :

$$[\text{Fe}(\text{OH})_2] \times [\text{H}^+]^2 = [\text{SO}^4\text{Fe}] \times \text{constante}$$

et comme :

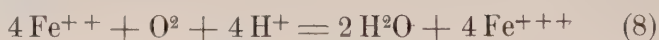
$$[\text{H}^+] = 2 [\text{Fe}(\text{OH})_2]$$

par suite :

$$[\text{Fe}(\text{OH})_2] = \sqrt[3]{[\text{SO}^4\text{Fe}]} \times \text{constante} \quad (7)$$

Même en admettant que la vitesse est proportionnelle au carré de la partie hydrolysée, cette vitesse croîtrait moins rapidement que suivant la loi de proportionnalité simple à SO^4Fe ; ce qui est contraire à nos résultats, même sans faire la correction relative à la solubilité.

Nous avons cherché un schéma convenable relativement à l'oxydation de SO^4Fe par O^2 libre, et nous n'avons rien trouvé de bien satisfaisant ; nous avons d'abord supposé que l'ion Fe^{++} jouait un rôle prépondérant et qu'il se produisait quelque réaction analogue à la suivante :



Mais cette vue est contredite par ce fait que les sels organiques à acide faible beaucoup moins dissociés électrolytiquement, s'oxydent incomparablement plus vite que le sulfate. D'ailleurs, tous ces schémas chimiques peuvent rarement être vérifiés expérimentalement et n'offrent souvent qu'un intérêt relatif. Il est probable qu'il y a, conformément aux vues de Manchot, addition préalable de O^2 moléculaire à SO^4Fe , de sorte que l'on aurait, par exemple



SO^4H^2 proviendrait de la partie hydrolysée de sulfate, il en résulterait, l'équilibre étant rompu, une combinaison de l'oxyde en excès avec le sel ferrique et la formation de sels basiques insolubles.

La réaction (10) serait plus rapide que (9) dont dépendrait la vitesse de réaction.

Action de divers catalyseurs.

Les expériences précédentes ont été faites avec du sulfate ferreux provenant de produits aussi purs que possible et recristallisé 2 fois. Il y a lieu de remarquer que contrairement aux observations de Bigelow et Titoff relatives au sulfite de Na et de Young au chlorure stanneux, nous avons obtenu des résultats tout à fait comparables soit que nous employions des produits de

diverses provenances, soit de l'eau plus ou moins soigneusement distillée; il est donc peu probable que les vitesses de réaction par nous mesurées dépendent de quelque catalyseur puissant agissant à l'état de traces et jouant un rôle analogue au Cu dans l'oxydation du sulfite.

Catalyseurs sans effet. — Les sels de Cr, de Mn n'ont modifié en rien la vitesse de réaction; l'adjonction du mélange I + KI a été également inefficace.

Catalyseurs négatifs. — Ont eu une action retardataire; SO^4H^2 et le glucose. Mais, étant donné que l'on lit souvent que l'adjonction de ces corps à une solution de sulfate ferreux empêche l'oxydation de celle-ci, nous avons été surpris de voir que la vitesse d'oxydation est en somme assez peu diminuée; il semble que l'opinion généralement admise provienne surtout de ce que l'acidité ou la présence de sucre modifie les conditions de précipitation des sels basiques qui, dans le sulfate ferreux pur, donnent lieu à un précipité très visible pour la moindre quantité de O^2 absorbé. Dans les tableaux 28 et 29 nous donnons les résultats relatifs à ces 2 catalyseurs :

TABLEAU XXVIII.

V = 40^{cc}. C = 0,562. t = 32. p = 72,3.
Influence de SO^4H^2

c_1	u	w
0	68×10^{-2}	68×10^{-2}
$9,5 \times 10^{-3}$	55	58
36	45	48
71	43	45
143	40	41
450	41	39
730	39	39
1220	40	39

TABLEAU XXIX.

$t = 32.$ $p = 72,3.$ $V = 40^{\text{cc.}}$ $C = 0,562$
Influence du glucose.

C_2	u	w
0	66×10^{-2}	66×10^{-2}
$1,3 \times 10^{-3}$	62	63
2,5	61	62,1
7,1	59	60,9
12	61	60,6
64	60	60,2
130	59	60,1
280	60	60,1

Dans ces tableaux C , C_1 et C_2 désignent les concentrations en molécules par litre du sulfate, de SO^4H^2 et du glucose.

Tableau 28. — On voit immédiatement dans ce tableau que la réaction n'est pas plus ralentie, la concentration de l'acide étant 1,22 normale, que si elle est 0,07 normale, c'est-à-dire 17 fois moins concentrée; nous avons été amené à représenter l'action de ce catalyseur par la formule empirique :

$$w = 10^{-2} \left(68 - \frac{30}{1 + \frac{0,018}{C_1}} \right) \quad (11)$$

On voit aussi que l'acidité diminue médiocrement la vitesse d'oxydation; à partir de $C_1 = 0,1$ environ le rapport de la vitesse avec celle du témoin est de 0,57. Nous avons obtenu un nombre très voisin dans des expériences faites dans d'autres conditions de pression, de concentration de SO^4Fe et de température.

Tableau 29. — On voit que l'action du glucose est tout à fait analogue à celle de SO^4H^2 , quoique bien plus faible; à partir d'une concentration 0,0013 normale jusqu'à 0,28 normale (c'est-

à-dire à 5 pour 100), on ne voit aucune différence dans l'action retardataire; la vitesse est d'ailleurs seulement diminuée de $\frac{1}{10}$ de sa valeur environ.

L'action du catalyseur est représentée convenablement par la formule :

$$w = 10^{-2} \left(66 - \frac{6}{1 + \frac{1,3 \times 10^{-3}}{C_2}} \right) \quad (12)$$

L'hypothèse que nous ferons au sujet des 2 catalyseurs négatifs étudiés, est fondée sur ce fait que les concentrations moléculaires des catalyseurs, à partir desquelles l'action de ceux-ci est à peu près constante, est de l'ordre de grandeur de la concentration moléculaire de O^2 dissous à saturation, environ $\frac{1}{1000}$ normale. Par suite, on est amené à supposer qu'il n'y a pas seulement une liaison entre O^2 et l'eau, mais qu'il peut exister entre O^2 et le catalyseur négatif une association de molécules (et non une combinaison chimique proprement dite), les nombres de molécules de O^2 et du catalyseur — participant à cette association étant du même ordre de grandeur. On conçoit que cette liaison puisse ralentir la vitesse d'oxydation du sel ferreux, comme elle pourrait l'accélérer si elle avait lieu entre l'oxygène et d'autres corps que le glucose ou l'acide sulfurique; en outre, on comprend que cette association de molécules puisse être peu modifiée par un excès du catalyseur.

A ce sujet, nous émettrons cette opinion relative à la catalyse en général, qu'il nous semble que les associations de molécules peuvent jouer un rôle important dans la catalyse, et que peut-être fait-on souvent fausse route en cherchant des explications du côté des combinaisons chimiques proprement dites en proportions définies.

Par exemple, il nous semble que l'action catalytique des

ions dans les solutions peut être souvent attribuée aux liaisons mal connues que ces ions ont avec des molécules neutres (ces liaisons sont mieux connues et étudiées dans le cas des ions gazeux).

Ainsi le pouvoir hydratant bien connu de l'ion H^+ serait dû au groupe de molécules H^2O liées à cet ion. Le développement de cette théorie nous entrainerait trop loin; aussi n'en parlerons-nous pas davantage.

Catalyseurs positifs.

Nous donnerons en premier lieu quelques résultats relatifs aux sels de Cu dont l'action sur les oxydations est bien connue.

TABLEAU XXX.

$t = 32,1.$ $p = 72,4.$ $V = 40^{\circ}c.$ $C = 0,562$
Influence de $SO^4 Cu.$

C_2	u	w
0	67×10^{-2}	67×10^{-2}
5×10^{-3}	75	79,6
10	87	86
44	101	99
88	103	102
170	102	104
250	104	105
420	104	105

Dans ce tableau, C_2 représente le nombre de molécules SO^4Cu par litre.

On voit que la vitesse n'est pas modifiée, C_2 variant de 0,044 normal à 0,420 normal et, par suite que l'influence du Cu, présente une grande analogie avec celles des catalyseurs négatifs que nous venons d'étudier. On voit en outre que l'accélération n'est pas bien grande, la vitesse du témoin n'étant même pas doublée, w est calculé par la formule :

$$w = 10^{-2} \left(67 + \frac{39}{1 + \frac{0,0105}{C_s}} \right) \quad (13)$$

On voit quelle faible action ont les sels de Cu sur la vitesse d'oxydation du sulfate de Fe, si on compare cette action à celle sur le sulfite de soude (voir chap. V, p. 80).

Mais si les sels de Cu sont des catalyseurs peu énergiques, il en est tout autrement des sels alcalins d'acides organiques; ceux-ci augmentent la vitesse d'oxydation du sulfate ferreux dans d'énormes proportions. Il n'est pas possible d'étudier ce qui a lieu lorsqu'on ajoute des quantités croissantes d'un sel alcalin organique au sulfate ferreux parce que les sels ferreux des acides oxalique et tartrique étudiés par nous sont fort peu solubles, et qu'il est nécessaire de les mettre en solution dans un excès des sels de K des deux acides précédents.

Nous donnons dans le tableau 31 une série d'expériences relatives à l'oxalate de Fe, obtenu en ajoutant du SO^4Fe à un grand excès d'oxalate de K. Ces expériences sont relatives à l'influence du volume liquide et de l'agitation :

TABLEAU XXXI.

Absorption de O^2 par l'oxalate de Fe $t = 20,1$ $p = 68,1$
Oxalate de K normal Concentration du Fe = 0,05 normale.

$\pi_T - \pi$	V = 40 ^{cc} N = 407		V = 40 ^{cc} N = 283		V = 20 ^{cc} N = 294		V = 40 ^{cc} N = 125		V = 40 ^{cc} N = 44	
	u	w	u	w	u	w	u	w	u	w
500	39	44	35	37	33	38	23,1	24,8	4	14,4
1000	71	71	54	59	53	60	34	39,5	7,3	23
2000	110	104	90	87	82	89	53	58,2	12	34
4000	110	150	110	126	115	128	75	83	17	49
6000	176	192	143	160	151	163	110	107	17	62
8000	230	227	181	189	180	192	110	127	20	74
10000	249	261	198	218	—	—	139	146	26	85
12000	301	294	223	245	—	—	173	164	26	95
15000	338	341	271	285	—	—	174	191	30	111

On est frappé de la grande analogie entre ces résultats et ceux relatifs au pyrogallol et à l'hémoglobine; non seulement les réactions se font tout à fait de la même façon, mais les valeurs quantitatives des vitesses dépendent beaucoup de l'agitation, et sont au contraire à peu près indépendantes du volume liquide. Ainsi, il semble que les considérations développées relativement au pyrogallol et à l'hémoglobine puissent s'appliquer dans le cas des sels organiques de Fe; la réaction chimique serait donc pratiquement instantanée.

Nous avons été amené à représenter la vitesse d'oxydation par la formule :

$$w = N^{\frac{1}{2}} (1 + 0,025 t) \left[\frac{M\pi_B}{1 + \frac{F\pi_B}{\pi_T - \pi}} + R(\pi_T - \pi) \right] \quad (14)$$

déjà utilisée dans l'étude du pyrogallol et de l'hémoglobine.

Dans cette formule, les constantes entrant dans les termes relatifs à l'action de la température et de l'agitation sont les mêmes que dans celles correspondantes relatives au pyrogallol et à l'hémoglobine. La constante M caractéristique de O² est toujours de $41,3 \times 10^{-4}$; nous avons pris pour R la valeur arbitraire $5,3 \times 10^{-4}$; il s'ensuit pour $F = \frac{M}{M - R}$ la valeur 1,14. La valeur π_B n'est pas celle calculée d'après la solubilité de O² dans l'eau distillée, parce que cette solubilité est diminuée très notablement par la présence de l'oxalate à 12 pour 100. Aussi avons-nous fait une mesure de la solubilité de O² dans cette solution normale et dans les conditions de température et de pression du tableau 31, mais sans ajouter de sulfate; le rapport des solubilités dans l'oxalate normal et l'eau distillée a été trouvé de 0,67. Par suite, le poids = 1340 nécessaire pour saturer 40^{cc} d'eau doit être multiplié par 0,67, ce qui donne la valeur 900 pour π_B .

D'autres expériences faites dans d'autres conditions de température et de pression, ont vérifié la formule (14) d'une façon satisfaisante.

Induction chimique au moyen de l'oxalate ferreux.

Dans leurs recherches relatives aux sels organiques de Fe, Manchot et Wilhelms remarquèrent que si on ajoute avant l'oxydation du sel ferreux de l'acide arsénieux, celui-ci passe à l'état d'acide arsénique, et le poids de O^2 fixé sur As^2O^3 est sensiblement le même que celui fixé sur le sel ferreux. Cette action a été expliquée par les auteurs par l'hypothèse de la formation préalable d'un peroxyde ferrique. Nous avons étudié ce qui avait lieu en employant un autre accepteur, le glucose. Dans ce cas, nous avons observé qu'il y avait aussi induction chimique, mais que le poids d'oxygène fixé sur le sucre était la moitié seulement du poids fixé sur le sel ferreux ¹.

Ainsi, dans les expériences relatées dans le tableau 31, le poids de O^2 absorbé était de 17700 environ pour 40° : si on retranche le poids $\pi_b = 900$ physiquement dissous, on obtient 16800, poids un peu supérieur à la valeur théorique 16000. Si dans les mêmes conditions, on ajoute préalablement du glucose de façon que la concentration de celui-ci dans la liqueur soit 0,3 normale, on observe que le poids total absorbé est de 24800 ; en retranchant la partie physiquement dissoute, on trouve 23900, poids peu différent du poids 24000 calculé en supposant que SO^4Fe absorbe $\frac{0}{2} + \frac{0}{4}$ ou $\frac{3}{4} O$. D'ailleurs, la vitesse de la réaction ne paraît guère modifiée par la présence du glucose, ou tout

¹ Nos conclusions ne sont valables que pour des concentrations en glucose de l'ordre de grandeur de celles étudiées par nous ; peut-être, pour des concentrations en sucre beaucoup plus fortes, le rapport du poids de O^2 fixé sur le sucre par induction chimique au poids fixé sur le sel ferreux serait-il plus grand que $\frac{1}{2}$.

au moins la vitesse mesurée qui, comme nous l'avons dit, n'est pas celle d'une combinaison chimique.

Tartrate ferrique comme catalyseur.

Ayant observé ce phénomène d'induction chimique, nous avons pensé que peut-être des sels organiques ferriques solubles joueraient le rôle de catalyseurs d'oxydation vis-à-vis du glucose. Cette recherche présentait en outre un intérêt biologique. En effet, en ce qui concerne les oxydations dans les organismes, la question suivante n'est pas encore résolue ; ces oxydations sont-elles dues à la fixation de O^2 libre par l'intermédiaire de catalyseurs proprement dits, ou au contraire, se fait-il, par voie synthétique, une formation continue de peroxydes, capables de céder une partie de leur oxygène et incapables ensuite de se reproduire par simple fixation de O^2 libre ? Les observations faites dans quelques cas (tels que l'oxydation des polyphénols) de catalyseurs véritables, ne peuvent certainement pas être généralisées, de façon que dans son ensemble, cette question est excessivement obscure.

Comme l'oxydation du glucose paraît jouer un rôle particulièrement important dans les organismes, et que d'autre part les biologistes attribuent à tort ou à raison un grand rôle aux combinaisons organiques du fer dans les oxydations, nous avons cherché si un sel organique complexe d'un emploi commode (le tartrate ferrico-potassique) accélère l'oxydation du glucose par O^2 libre.

Tout d'abord en milieu neutre, il ne paraît pas y avoir une action bien sensible, mais seulement en milieu alcalin. Cette circonstance rend excessivement difficile une étude chimique des produits d'oxydations. Lobry de Bruyn et W. van Ekenstein (60) ont montré en effet que des isomérisations se produisent en liqueur alcaline ; ainsi le glucose donne du fructose, du mannose,

un cétose (pseudofructose) et une autre substance, le glucose. D'autre part, Meisenheimer (61) a étudié les produits d'oxydations des sucres à froid en liqueur alcaline; le glucose a donné des produits consistant en acide lactique (42, p. 100) acide formique (5,7, p. 100), enfin des acides complexes et un peu de CO^2 . Il n'y avait pas d'acides glycolique, oxalique, ni de glycol, ni de glycérine.

Comme on le voit, l'action des alcalis est tout à fait complexe; dans le cas par nous étudié, la présence de tartrate de Fe augmentait les difficultés, relatives à la recherche des produits d'oxydation; d'autant plus que le poids moléculaire élevé du tartrate ferrico-potassique = 518, nécessite l'emploi de solutions contenant par litre un poids relativement grand de tartrate pour une faible concentration moléculaire du Fer. Nous avons donc seulement étudié la vitesse d'oxydation en mesurant le volume de O^2 absorbé par seconde. Les résultats sont exposés dans les tableaux 32 et 33. La vitesse u est exprimée de la même façon et avec les mêmes unités que dans tous les tableaux précédents. C_1 représente la concentration moléculaire de KOH et C_2 , celle du ferricum Fe^2 .

TABLEAU XXXII.

Tartrate de Fe comme catalyseur. Influence de la concentration
 en KOH. $p = 72,4$ $t = 20,1$
 glucose = 0,37 normal. $V = 40^{\text{cc}}$.

$C_2 = 0$		C_1	$C_2 = 0,155$	
u_1	w_1		w	u
0,30	$0,33 \times 10^{-2}$	0,048	$1,52 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-2}$
3,5	3	0,1	13,8	15,1
13,3	14,7	0,17	67	70
69	73	0,29	340	357
171	164	0,38	753	740

TABLEAU XXXIII.

$C_1 = 0,34$. $t = 19,9$. glucose = 0,37 normal. $V = 40^{cc}$. $p = 72,5$.

C_2	w	u
0	118×10^{-2}	110×10^{-2}
$0,64 \times 10^{-2}$	259	241
1,28	338	322
3,3	440	461
6,4	495	481
13,1	535	517

Tableau 32. — Dans ces expériences nous avons fait varier la concentration en KOH, celles du tartrate et du glucose étant constantes. 2 séries d'expériences parallèles ont été faites; l'une dont les résultats sont désignés par la lettre u , est relative à l'oxydation en présence de KOH seule sans sel de Fe, et l'autre en présence de Fe^{2+} à la concentration 0,155 normale. On voit que la vitesse varie très rapidement avec la concentration en KOH. On peut admettre que cette vitesse varie sensiblement comme C_1^3 . Les valeurs de la vitesse calculées dans cette hypothèse sont désignées par w et w_1 .

Quant à l'activité du tartrate comme catalyseur, elle pourra être mesurée par le rapport $\frac{u}{u_1}$ des vitesses correspondant à la même concentration en KOH, ou à la même valeur de C_1 ; ce rapport varie peu pour différentes valeurs de C_1 ; nous avons pris $\frac{u}{u_1} = 4,6$. On voit donc que le sel de Fe a une action catalytique très nette, bien que peu énergique.

Tableau 33. — Dans ces expériences, les concentrations de glucose et de KOH étaient constantes, et la concentration en tartrate variable; on remarque que le rapport $\frac{\Delta u}{\Delta C_2}$ diminue rapidement à mesure que C_2 augmente et semble tendre vers 0.

Aussi avons-nous été amené à résumer l'action exercée sur la vitesse par la concentration en KOH et celle exercée par la concentration en tartrate par la formule suivante :

$$w = C_1^3 \left(30 + \frac{118}{1 + \frac{1,45 \times 10^{-2}}{C_2}} \right) \quad (15)$$

Le facteur multipliant C_1^3 est la somme d'une constante et d'une fonction de C_2 devenant voisine d'une valeur constante = 118 pour des valeurs suffisamment grandes de C_2 . Les valeurs de w , calculées d'après (15), figurent dans les tableaux 32 et 33.

Nous ferons remarquer que pour une concentration pas très grande en KOH, le gaz est absorbé rapidement. Ainsi pour $C_2 = 0,155$ et $C_1 = 0,38$ il y aurait absorption de 0 gr. 670 d'oxygène par heure et par litre, dans les conditions de concentration en glucose, de température et de pression indiquées dans le tableau 32 (on suppose naturellement une agitation suffisante).

En résumé, la vitesse d'oxydation du glucose en liqueur alcaline et en présence de tartrate ferrico-potassique croît très rapidement avec la concentration en KOH et sensiblement suivant la troisième puissance de cette concentration; au contraire, à partir d'une certaine concentration en sel de fer, l'addition de ce sel paraît avoir peu d'influence. Le tartrate a d'ailleurs nettement une action catalytique qui n'est d'ailleurs pas très énergique.

Conclusions.

Etude relative au sulfate ferreux.

1° Les vitesses de réaction mesurées sont des vitesses de combinaison chimique en milieu homogène, la solution de sel

ferreux étant pratiquement saturée de O^2 (on suppose l'agitation suffisante); cette conclusion est toute différente de celles relatives au pyrogallol et à l'hémoglobine.

2° La réaction est monomoléculaire par rapport à O^2 .

3° Bimoléculaire par rapport au sulfate¹.

4° L'action de la température correspond aux observations faites dans beaucoup de réactions en milieu homogène, relativement à l'influence de la température sur la vitesse de réaction.

5° L'action de divers catalyseurs a été étudiée; les sels de Cu sont catalyseurs +; le glucose et SO^4H^2 catalyseurs —; ces trois catalyseurs ont ceci de commun que leur action devient à peu près indépendante de leur concentration à partir d'une valeur faible de celle-ci; cette concentration limite, exprimée en molécules, étant de l'ordre de grandeur de la concentration de O^2 dissous à saturation. L'action catalytique positive ou négative est d'ailleurs assez faible.

Etude de l'oxalate ferreux.

1° Les vitesses de combinaison chimique sont pratiquement instantanées, et les vitesses de réaction mesurées dépendent uniquement de phénomènes de diffusion et convection.

Il y a une grande analogie entre l'étude cinétique de l'oxydation de l'oxalate ferreux et les études analogues relatives à l'hémoglobine et au pyrogallol, non seulement au point de vue qualitatif, mais quantitativement, si on se place, bien entendu, dans des conditions comparables. En effet, les valeurs expérimentales de la vitesse concordent suffisamment avec celles calculées d'après une même formule pour les trois réactions, for-

¹ Au moment de faire imprimer notre travail, nous avons eu connaissance d'un travail de Mac Bain (J. Physical Chem. 1901, 5, 623-638). Cet auteur a observé, d'ailleurs avec une technique et des méthodes complètement différentes des nôtres, que la vitesse d'oxydation du sulfate ferreux est proportionnelle à la concentration de l'oxygène dissous et approximativement au carré de la concentration en sulfate.

mule qui prévoit toutes les conditions possibles d'agitation, de pression du gaz au-dessus du liquide et de température; elle contient deux constantes R et F caractéristiques du corps oxydable et, bien que l'hémoglobine, le pyrogallate de K et l'oxalate de Fe soient très différents au point de vue chimique, les valeurs des constantes R et F sont très voisines pour ces trois substances.

L'expression de la vitesse étant de la forme :

$$w = A \left[\frac{M\pi_B}{1 + \frac{F\pi_B}{\pi_T - \pi}} + R(\pi_T - \pi) \right]$$

Les valeurs de R et F sont les suivantes :

	R	F
Hémoglobine	$3,6 \times 10^{-4}$	1,10
Pyrogallol	$4,4 \times 10^{-4}$	1,12
Oxalate de Fe	$5,3 \times 10^{-4}$	1,14

Cette analogie qualitative et quantitative est prévue par la théorie; en se plaçant dans des conditions expérimentales telles que les surfaces de séparation de phases restent les mêmes pendant une réaction, et que ces surfaces se confondent sensiblement avec celles de concentration nulle, on peut conclure d'après notre théorie que, toutes choses égales, les vitesses de réaction relatives à différents corps, sont proportionnelles à la puissance $\frac{1}{2}$ des coefficients de diffusion; d'après la théorie de Nernst, les vitesses sont proportionnelles aux coefficients.

Or, on peut admettre approximativement que les coefficients de diffusion varient comme l'inverse de la racine carrée des poids moléculaires; par suite, les vitesses de réaction de 2 corps dissous de poids moléculaires 1000 et 10 seront dans le rapport de 1 à 10, d'après la formule de Nernst, et de 1 à 3,2 seulement d'après notre formule; ainsi, les corps les plus différents

au point de vue chimique se combineront avec des vitesses, non seulement du même ordre de grandeur, mais très voisines, si les poids moléculaires ne sont pas très différents.

Dans les conditions de nos expériences, c'est-à-dire lorsque la surface de séparation d'un gaz et d'un liquide est constamment renouvelée pendant une réaction, les vitesses relatives à divers corps seront plus voisines encore que si cette surface restait la même; en effet, ce renouvellement des couches superficielles, joue vis-à-vis des corps dissous le rôle d'un courant de diffusion; il s'ensuit que des corps ayant un très petit coefficient de diffusion pourront réagir rapidement avec un gaz très peu soluble, ce qui n'aurait pas lieu, si la surface de séparation n'était pas renouvelée. Un exemple à l'appui de cette opinion est celui de l'hémoglobine colloïdale de poids moléculaire, compris entre 3000 et 15000, qui s'oxyde presque aussi rapidement que le pyrogallol de poids moléculaire 126. Nous n'avons même observé aucune différence entre l'hémoglobine en solution et celle fixée sur les globules sanguins.

2° Si l'oxydation de l'oxalate se fait en présence de glucose, il y a induction chimique; le poids d'oxygène fixé sur le glucose est la moitié de celui fixé sur le sel ferreux.

Tartrate ferrique comme catalyseur.

Le tartrate ferrique a une action catalytique sur l'oxydation du glucose par O^2 libre, cette action devient sensiblement indépendante de la concentration en tartrate à partir d'une certaine valeur de cette concentration.

En terminant ce travail, nous adresserons nos plus vifs remerciements à M. Dastre, dans le laboratoire duquel nos expériences étaient faites à la Faculté des Sciences de Paris et à M. Victor Henri qui a bien voulu nous aider de ses conseils.

Jacques BOSELLI.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) WILDERMANN, *Zeit. f. physik. Chemie*, 66 B, 4 H, et 30 B, 3 H.
- (2) BRUNNER, *Z. f. physik. Chemie*, 47 B, 1 H.
- (3) MEYER, *Z. f. Electrochemie*, 15 avril, 1909.
- (4) ROTH, *Z. f. Electrochemie*, 10 V, 15 B, 1909.
- (5) HANTSCH, *Z. f. physik. Chemie*, 48 B, 3 H et 61 B, 4 H.
- (6) BREDIG, *Anorganische Fermente*, Leipzig, 1901. — *Bredig et Weinmayr*, *Festschrift Boltzmann*, 1904.
- (7) NERNST, *Z. f. physik. Chemie*, 47 B, 1 H.
- (8) JUTTNER, *Z. f. physik. Chem.*, 65 B, 5 H.
- (9) NOYES et WHITNEY, *Z. f. physik. Chem.*, 23 B, p. 689.
- (10) BODENSTEIN, *Z. f. physik. Chemie*, 46 B et 60 B, 1 H.
- (11) ROWE, *Z. f. physik. Chemie*, 59 B, 1 H.
- (12) BODENSTEIN, *Z. f. physik. Chemie*, 46 B.
- (13) BODENSTEIN, *Z. f. physik. Chemie*, 49 B, 1 H.
- (14) STOCK et GUTTMANN, *Ber. d. deutsch. chem., Gessellschaft*, 37, p. 901.
- (15) COHEN, *Z. f. physik. Chem.*, 20 B, p. 303 et 25 B, p. 483.
- (16) FOUSSEREAU, *Ann. Chimie et Physique*, 15, p. 533.
- (17) BREDIG et WEINMAYR, *Ueber die minimale Schichtdicke des katalytisch wirkenden Quecksilbers*, *F. Boltzmann*, 1904, p. 839.
- (18) SAND, *Z. f. physik. Chemie*, 51 B, p. 641, 1905.
- (19) PHILOCHE, *Thèse de doctorat : J. de Chimie physique*, 6, 1908.
- (20) HERZOG, *Z. f. physiol. Chemie*, 41 B, p. 146.
- (21) V. HENRI, *Archivio di Fisiologia*, 1, p. 299 et 2, Fasc. 1.
- (22) V. HENRI, *Revue générale de sciences*, 1905. — 15 avril et C. R. de la Société de Biologie, 1905, p. 611.
- (23) BOUSSINESQ, *C. R. Acad. des sciences*, 132, p. 1382 et 133, p. 257.
- (24) EXNER, *Sitzungsber., d. Wien. Akad.*, 70, 465.
- (25) SCHÖNBEIN, *Pogg. Ann.*, 67, 89 et 71, 517.
- (26) BRODIE, *Phil. Transact.*, 1850, 2, 759.
- (27) CLAUSIUS, *Pogg. Ann.*, 103, 644.
- (28) LÖWENTHAL, *J. f. prakt. Chem*, 76, 484 et 79, 473.
- (29) BABO, *Lieb. Ann. suppl.*, 2, 265.
- (30) HOFFMANN, *Pogg. Ann.*, 132, 607.
- (31) RICHARZ, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.*, 21, 1678.

- (32) VAN'T HOFF, Z. f. physik. Chemie, *16*, 411.
 - (33) TRAUBE, Ber. d. deutschen. chem. Ges., *26*, 1474, *18*, 1881 et *15*, 667.
 - (34) ENGLER et WEISSBERG, Ber. der deutsch. chem. Ges., *31*, 3046-3055.
 - (35) JOB, C. R. Acad. des sciences, *136*, 45, *134*, 1052 et *142*, 1403.
 - (36) BIGELOW, Z. f. physik. Chemie, *27 B*, 585.
 - (37) YOUNGS, J. amer. chem. soc., *23*, 119, n° 450, *24*, 297.
 - (38) TITOFF, Z. f. physik. Chemie, *45 B*, 6 H.
 - (39) YOSHIDA, J. of the chem. Society, *48*, 472.
 - (40) DONY HENAULT, B. de l'Académie royale de Belgique, *101*, 2 fév., 1909.
 - (41) H. EULER et Y. BOLIN, Z. f. physiol. Chemie, *57 B*, et *61 B*.
 - (42) WOLFF, Thèse de doctorat, 1910.
 - (43) BERTHELOT, Ann. Chimie et Physique, *7*, *15*, 294, 1898.
 - (44) LEPETIT, Bull. soc. chimique, *23*, 629.
 - (45) WEYL et ZEITLER, Ann. Chem., *205*, 264.
 - (46) HARRIES, Ber. d. deutsch. chem. Ges, *35*, 2954.
 - (47) MARCHLEWSKI, Z. f. physiol. Chemie, *38*, 196, *41*, 38, *43*, 207, *45*, 466, *47*, 331, *51*, 466, *55*, 151, *61*, 276 et *56*, 316.
 - (48) HÜFNER, Archiv. f. physiol. Chemie, 1907, *5 H*.
 - (49) V. ZEYNEK, Z. f. physiol. Chemie, *38*, 426.
 - (50) HÜFNER, Z. f. physiol. Chemie, *4*, 94, *12*, 567, *13*, 285 et Archiv. f. Anatomie und physiologie, *130*, 1894.
 - (51) CHERBULIEZ, Thèse de médecine, Paris, 1890.
 - (52) L.-G. de SAINT-MARTIN, 4^{me} Congrès international physiol. de Cambridge, 1898.
 - (53) NEUMANN, Archiv. f. Physiol., *205*, 208.
 - (54) GEFFCKEN, Z. f. physik. Chemie, *49 B*, 3 H.
 - (55) FINDLAY, Z. f. Chemie und industrie des Kolloïde, *3 B*, 4 H.
 - (56) MANCHOT et WILHELMS, Lieb. Ann., *316*, 318. — Manchot et Herzog, Zeit. f. an. Ch. t. *27*, p. 397.
 - (57) JUST, Chem. Ber., *40*, 3695.
 - (58) ARRHÉNIUS, Z. f. physik. Chem., *4*, 226.
 - (59) VALKER, Z. f. physik. Chemie, *4*, 319.
 - (60) LOBRY de BRUYN et W. VON EKENSTEIN, Rec. travaux chimiques des Pays-Bas, *15*, 92, C, *96*, II, 23.
 - (61) MEISENHEIMER, Ber. d. deutsch. Chem. Gessellsch, *41*, 1009, *19*.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté.

Vitesse de chute de corps non sphériques dans un fluide
visqueux et modifications à la loi de Stokes.

VU ET APPROUVÉ.

Paris, le 4 février 1911.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Paul APPELL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER.

Le vice-recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

ERRATA

- P. 86, tableau IX, premier chiffre de la première colonne, au lieu de 5×10^{-2} lisez 5×10^2 .
- P. 94, tableau XII, au dessus de la dernière colonne de chiffres, au lieu de $V = 10^{\text{cc}}$ lisez $V = 20^{\text{cc}}$.
- P. 129, formule 13, au lieu de 10^2 lisez 10^{-2} comme facteur du second membre.
- P. 133, tableau XXXII, premier chiffre de la première colonne, au lieu de 0,30 lisez $0,30 \times 10^{-2}$.
-

